Über die Konstitution der Tetrazoliumverbindungen.

Über das Aldol des Diacetyls.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Edgar Wedekind

aus Altona.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546017_0097

Über die Konstitution der Tetrazoliumverbindungen.

Über das Aldol des Diacetyls.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Edgar Wedekind

aus Altona.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1895.

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Freiherr v. Pechmann, unter dessen anregender Leitung vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt wurde, bin ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Entgegenkommen zu herzlichem Danke verpflichtet, ebenso auch Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsverzeichnis.

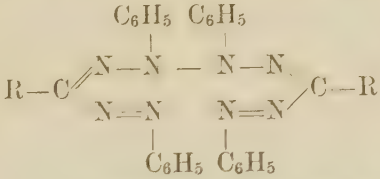
	Seite
I. Über die Konstitution der Tetrazoliumverbindungen	9
1. Einleitung und Theorie	11
2. Experimenteller Teil	30
a) Di-p-phenetylformazylameisensäureester	30
b) Butanonsäure 2-p-phenetylhydrazon	32
c) Di-p-phenetylformazylameisensäure	33
d) Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure	35
e) Di-p-phenetyltetrazoliumbetaïn	37
f) Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäureester	38
g) Di-p-oxydiphenyltetrazoliumbetaïn	39
h) Di-p-oxyformazylameisensäure	42
i) Tetrazolsilber	44
k) Tetrazol	46
l) Di-p-nitroformazylwasserstoff	47
m) Di-m-nitroformazylwasserstoff	48
n) Di-m- und p-nitrodiphenyltetrazoliumchlorid	48
o) Di-m-nitroformazylameisensäureester	48
p) Di-m-nitrodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester	49
q) Di-p-anisylformazylwasserstoff	49
II. Über das Aldol des Diacetyls	51
1. Theoretischer Teil	53
2. Experimenteller Teil	60

Über

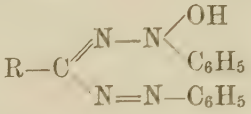
die Konstitution der Tetrazoliumverbindungen.

Einleitung und Theorie.

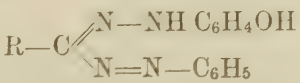
Gelegentlich der eingehenden Untersuchungen über das Verhalten der Formazylverbindungen fanden v. Pechmann und Runge[1]), dass diese nicht nur Reduktions-, sondern auch Oxydationswirkungen zugänglich sind. Die Eigenschaften der bei diesem Oxydationsprozess erhaltenen Klasse von Körpern entsprechen nicht der Erwartung, dass, ähnlich dem bei der Oxydation der Hydrazone beobachteten Verhalten, unter Wegoxydation des Imidwasserstoffs zwei Formazylreste zusammengetreten sind zu Körpern von der Konstitution:



sondern es wurden unter Aufnahme von einem Sauerstoffatom wohlkrystallisierte Salze farbloser Ammoniumbasen erhalten. Letzterer Umstand schloss auch die Möglichkeit aus, dass aus dem wahrscheinlich zuerst erhaltenen Produkt



durch Umlagerung, ähnlich derjengen des Phenylhydroxylamins, gefärbte Oxyformazylkörper



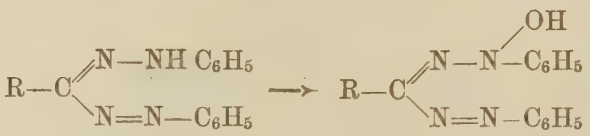
entstanden sind.

---

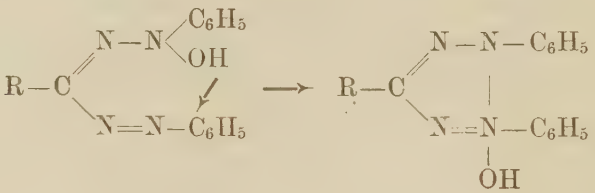
1) Ber. 27, 2920.

Vielmehr sprach die ausserordentlich starke Basicität der neuen Verbindungen, die Kohlensäure aus der Luft absorbieren, Metallsalze aus ihren Lösungen fällen und aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei machen, dafür, dass hier quaternäre Ammoniumbasen vorlagen, deren Bildung nur unter der Annahme einer Ringschliessung möglich erschien.

Der Oxydationsprozess wurde nämlich so gedeutet, dass zunächst Ersatz eines Imidwasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe stattfindet:



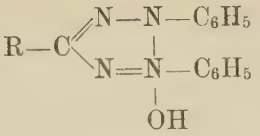
und dass die so entstandene Verbindung sofort derart umgelagert wird, dass die Hydroxylgruppe unter Ringschliessung zum endständigen Stickstoffatom des Azorestes wandert:



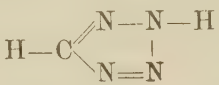
Dadurch wird das zuletzt genannte Stickstoffatom fünfwertig und sind die Bedingungen für eine starke Basicität vorhanden.

Diese Anschauung wurde schon durch verschiedene äussere Umstände wahrscheinlich gemacht, besonders durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Tetrazoliumverbindungen. Abgesehen davon, dass die Gegenwart einer freien Azogruppe eine starke Färbung der Körper wahrscheinlich gemacht hätte, zeigen diese eine auffallende Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen, besonders auch gegen starke Mineralsäuren, während Formazylverbindungen durch diese ausserordentlich leicht verändert werden. Selbst rauchende Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bewirkt nur Sulfurierung der Phenylgruppen, und Kaliumpermanganat in neutraler Lösung greift erst nach längerer Zeit an.

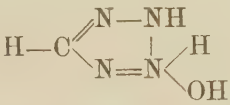
Diese Beobachtungen, im Einklang mit der Thatsache, dass die unter Ringschluss sich vereinigenden Stickstoffatome bei der Betrachtung eines Modells räumlich einander genähert sind, führten zur Aufstellung folgender Formel für die Tetrazoliumverbindungen:



Diese mussten also Derivate des von Bladin[1]) zuerst dargestellten Tetrazols sein, wie ein Vergleich mit der von Andreocci[2]) u. a. aufgestellten Konstitutionsformel des Tetrazols



beweist, bzw. zweimal oder dreimal phenylierte Abkömmlinge eines hypothetischen Tetrazoliumhydroxyds sein:

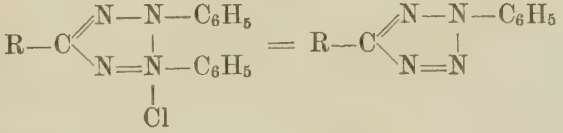


Dementsprechend wurden die neuen Verbindungen als Diphenyl- Triphenyltetrazoliumhydroxyde u. s. w. bezeichnet.

Wenn thatsächlich das Tetrazol die Muttersubstanz der neuen Basen war und die aufgestellte Formel die richtige war, so musste man aus letzteren auf experimentellem Wege den eben genannten Körper isolieren können, bzw. ein bekanntes Derivat desselben, etwa die (1)-Phenyl-Tetrazol-(5)-carbonsäure (Bladin)[3]) durch Abbau aus den Tetrazoliumverbindungen darstellen können.

Es wurde versucht, diesen Nachweis auf folgenden Wegen zu erbringen.

Zunächst durch Spaltung, welche analog der Zersetzung verlaufen sollte, die Trimethyläthylammoniumjodid beim Erhitzen für sich erleidet, indem es in Trimethylamin und Äthyljodid zerfällt; ebenso war es denkbar, aus den Tetrazoliumverbindungen durch Abspaltung von Halogenbenzol zu Tetrazolverbindungen zu gelangen, entsprechend der Gleichung:



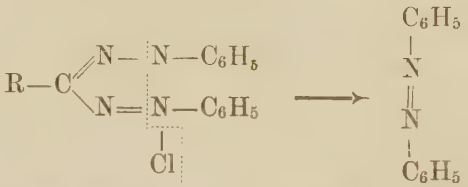
1) Nova acta Reg. Soc. Sc. Upsala Ser. III, 1893.

2) Regia Universita degli Studi di Roma. Istituto chimico Richerchi eseguiti nell' Anno Scolastico 1890–91.

3) J. A. Bladin, Über Triazol- und Tetrazolverbindungen, Uspala 1893, S. 125.

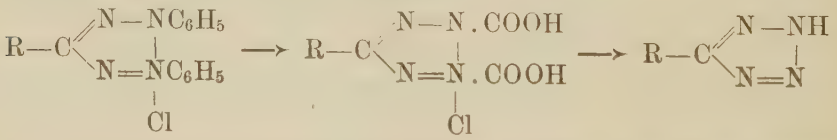
Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche ergaben ein negatives Resultat; die Tetrazoliumverbindungen zeigten eine tiefer gehende Zersetzung, eine Thatsache, die damit in Einklang steht, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, aus solchen quaternären Basen, die aromatische Radikale enthalten, letztere als Phenole oder Halogenbenzole abzuspalten. Dazu kommt die grosse Empfindlichkeit des Phenyltetrazols und seiner Derivate.

Immerhin gab die Bildung von Azobenzol bei der trockenen Destillation im Vacuum einen ziemlich sicheren Anhalt über die Konstitution dieser Körperklasse, denn man kann aus diesem Verhalten folgern, dass die die Phenylgruppen bindenden Stickstoffatome schon im ursprünglichen Material miteinander vereinigt waren, und dass so durch Spaltung Azobenzol entstand:



Ein Vergleich mit dem Verhalten der Formazylverbindungen bei ähnlicher Behandlungsweise zeigte, dass dabei keine nachweisbaren Spuren von Azobenzol entstanden, dass also eine spontane Bindung der Stickstoffatome beim Erhitzen nicht wahrscheinlich war.

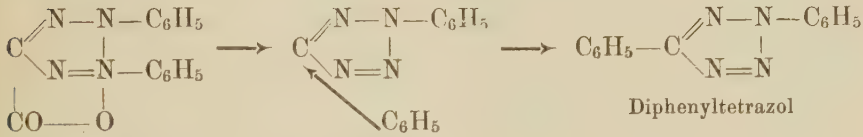
In zweiter Linie wurde behufs Aufklärung der Konstitution der Tetrazoliumkörper versucht, dieselben durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat abzubauen, in der Erwartung, dass die Phenylgruppen verbrannt, Salzsäure und Kohlensäure abgespalten würden und dass so das Tetrazol sich isolieren liesse.



Die in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen resultatlos, da die Phenylgruppen nicht die zur Verbrennung nötige Labilität zeigten und eventuell entstandenes Tetrazol durch das lange Erhitzen mit Permanganat zerstört werden musste.

Versuche, die Phenylreste durch Einführung anderer Radikale, wie SO_3H, NH_2 und OH-Gruppen angriffsfähiger zu machen, wurden vorläufig aufgegeben, da die Synthese des Ausgangsmaterials unerwartete Schwierigkeiten bereitete.

Ebenso verlief ein Versuch resultatlos, aus dem Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure durch Erhitzen mit Alkalien Kohlensäure abzuspalten und durch Umlagerung beziehungsweise Wanderung einer Phenylgruppe vom Stickstoffatom zum Kohlenstoff atom Diphenyltetrazol zu erhalten.



Betaïn

Diphenyltetrazol

Bei der theoretischen Erörterung über die Möglichkeit der Ringschliessung von Formazylverbindungen zu farblosen Ammoniumbasen war natürlich die Beobachtung von ähnlichen Vorgängen bei analog konstituierten Körpern ausserordentlich wertvoll und beweisend.

Da nun für Formazylkörper der Atomkomplex $R-C\begin{cases}N=\\N-\end{cases}$ charakteristisch ist, so kommen hier bei der Frage nach bekannten Verbindungen vom Typus $R\begin{cases}N-\\N=\end{cases}$, bzw. von noch höherem Stickstoffgehalt die folgenden in Betracht. Diazoamidokörper, Amidine, in jüngster Zeit von v. Pechmann dargestellte Körper vom Typus

$$R-C\begin{cases}NR\\NH-NHR\end{cases}, \text{ bzw. vom Typus } R-C\begin{cases}NHR\\N.NHR\end{cases},$$

welche als Azamidine[1]) bezeichet werden sollen, und schliessslich Benzolazo-β-Naphtylphenylamin[2]) und seine Analogen von der Konstitutionsformel

$$C_{10}H_6\begin{cases}NHC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{cases} \quad \text{bezw.} \quad C_{10}H_6\begin{cases}NC_6H_5\\N.NH.C_6H_5\end{cases}$$

Diese Reihe von Körpern kann man nun je nach der Zahl der Glieder, die sich an einer eventuellen Ringschliessung beteiligen, als β-, γ- und δ-Verbindungen klassifizieren, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

---

1) Dieser Name soll bei möglichster Kürze den Amidincharakter und zugleich die Gegenwart einer Hydrazongruppe kennzeichnen.

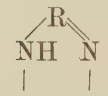
2) Ber. 20, 1167 und 23, 1315.

β-Typus.

R = N, CH, C . CH_3

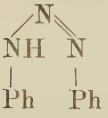
u. s. w.

3 Glieder



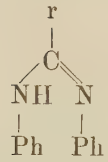
Hierher gehören

Diazoamidokörper



und

Amidine

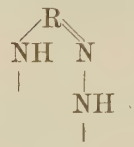


γ-Typus.

R = CH, CCH_3

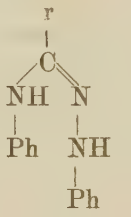
u. s. w.

4 Glieder

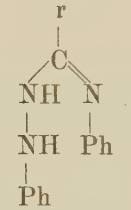


Hierher gehören die

Azamidine



oder



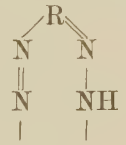
δ-Typus.

a) b)

5 Glieder

R = CH, CCH_3

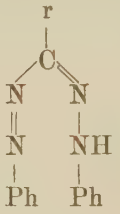
u. s. w.



Hierher ge-

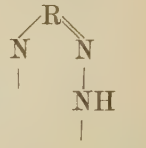
hören die

Formazylkörper



R = $C_{10}H_6$

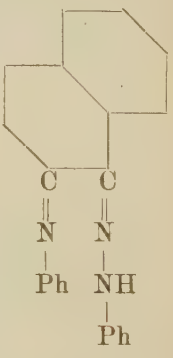
2 gliedrig



Hierher gehören die

Benzolazo-β-naph-

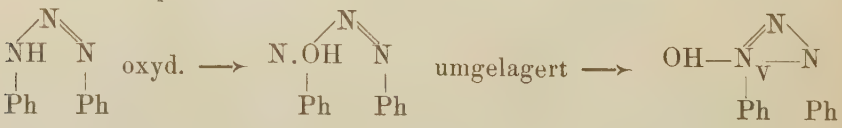
tylphenyl-amine



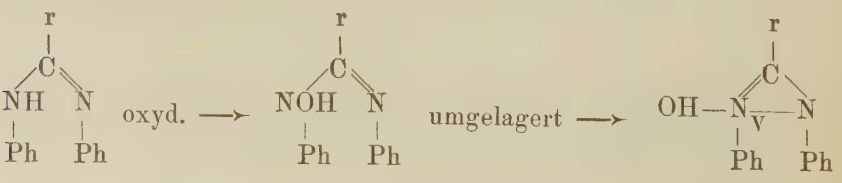
Alle diese Körper, wesentlich durch eine von 3—5 steigende Anzahl von Gliedern unterschieden, enthalten durch Hydroxyl ersetzbare Wasserstoffatome, sind also theoretisch dadurch, dass ein Stickstoffatom fünfwertig wird, der Ringschliessung fähig, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

β-Typus.

a) Diazoamidokörper:

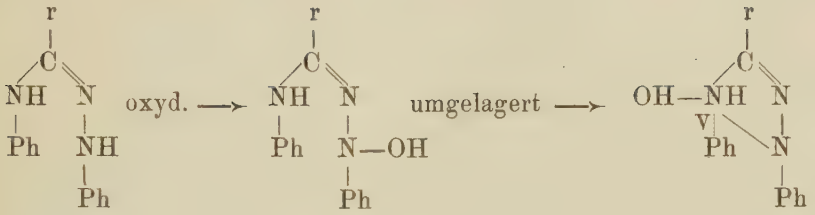


b) Amidine:



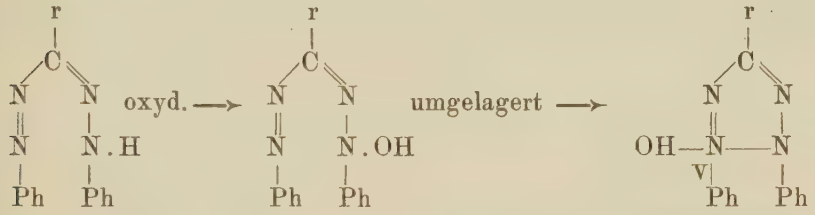
γ-Typus.

Azamidin:



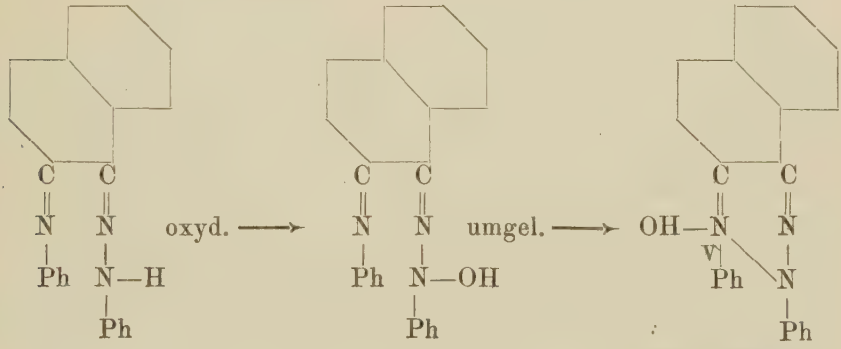
δ-Typus.

a) Formazylkörper:



Tetrazoliumbase.

b) Benzolazo-β-naphtylphenylamin.



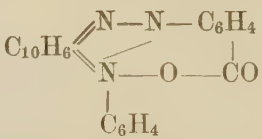
Triazoliumbase.

Die experimentelle Prüfung der hier dargestellten Oxydationsvorgänge ergibt nun beim β- und γ-Typus ein negatives Resultat: im ersteren Fall tritt überhaupt keine Oxydation ein, sondern teilweise bei Anwendung von Quecksilberoxyd nur Substitution durch Metall, im zweiten Fall zeigt das Oxydationsprodukt keine basischen Eigenschaften.

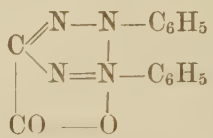
Wesentlich anders verhalten sich aber die Körper vom δ-Typus, d. h. diejenigen Arten von Verbindungen, welche eine fünfgliederige

Kette bilden, die Formazylverbindungen und das Benzolazo-β-naphtylphenylamin.

Erstere liefern nämlich bei der Oxydation die basischen Tetrazoliumkörper, letztere die basischen Triazoliumderivate [1]), welche jüngst Zincke darstellte und deren bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit den Tetrazoliumverbindungen er beschrieb. So lassen sie sich durch Reduktionsmittel mit Leichtigkeit wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln, ihre löslichen Salze schmecken intensiv bitter und sind giftig, sogar die Nitrate sind schwerer löslich als die Chloride: Alles in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Tetrazoliumbasen, mit denen sie auch die Eigentümlichkeit teilen, dass ihre Carbonsäuren mit grösster Leichtigkeit schön krystallisierte Betaïne bilden:



Oxydiertes Benzoësäureazo-β-naphtylphenylamin

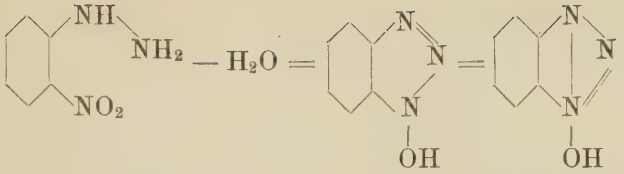


Oxydierte Formazylameisensäure.

Ebenso geben beide Klassen von Körpern bei der trockenen Destillation Azobenzol, und erleiden leicht beim Erwärmen spontane Reduktion. So bildet die Auffindung der Triazoliumbasen durch Zincke eine starke Stütze für unsere Anschauung von der Konstitution der Tetrazoliumbasen, denn es scheint, wie die oben angeführten Beispiele darthun, das Vorhandensein einer mindestens fünfgliederigen Kette Bedingung zur Ringschliessung zu sein, ein Verhalten, welches an die Bedingungen zur Ringschliessung bei kohlenstoffhaltigen und bei anderen Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Ketten erinnert (Baeyer).[2]) Eine drei- bis viergliederige Kette ist zu kurz, um die entstehende Spannung zu überwinden.

Ein Beispiel für diese Auffassung ist auch das von Zincke[3]) beobachtete Verhalten von o. Nitrophenylhydrazin bei der Behandlung mit Alkali, wobei es Wasser verliert und in einen fünfgliederigen Ring, der ein fünfwertiges Stickstoffatom enthält, übergeht:

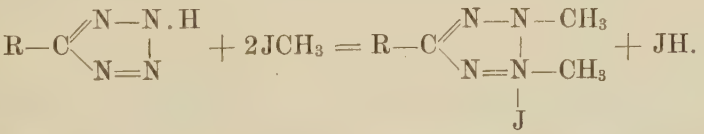
1) Ber. 28, 71.
2) Ber. 18, 2778.
3) Ber. 28, 71.



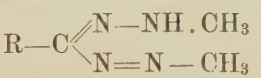
Azimidole.[1])

Trotzdem diese Beobachtungen einen guten Anhalt für die Richtigkeit der bisherigen Vorstellung von der Struktur der Tetrazoliumverbindungen gaben, erschien ein unmittelbarer experimenteller Beweis zur definitiven Konstitutionsaufklärung notwendig.

Um diesen zu führen, erschienen, da die Abspaltung von Halogenbenzol (s. o.) gänzlich aussichtslos war, noch zwei Wege möglich, der des Abbaus der Tetrazoliumverbindungen zum Bladin'schen Tetrazol, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Eliminierung der Phenylgruppen, oder der des Aufbaus des Tetrazols oder seiner Derivate zu Tetrazoliumverbindungen durch Addition von Halogenalkyl nach folgendem Schema:



Man konnte so eventuell zu Dimethyltetrazoliumjodiden und weiter zu bisher unbekannten Formazylverbindungen gelangen, die statt der Phenylgruppen Methylgruppen enthalten, wie



und auf diese Weise den beiderseitigen Zusammenhang erweisen.

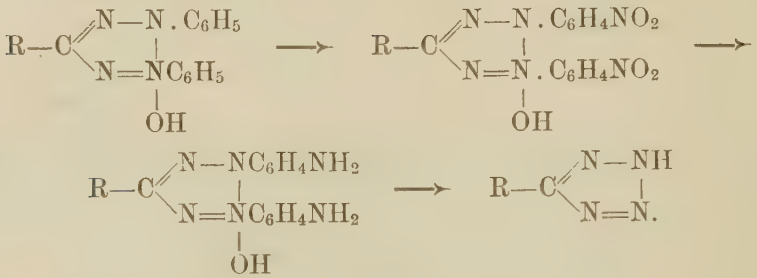
Beide genannten Wege habe ich auf Anregung des Herrn Prof. v. Pechmann betreten, wenn auch mit verschiedenem Erfolg.

In erster Linie wurden die früheren Versuche zum Abbau der Tetrazoliumverbindungen in oben genannter Richtung erneuert und versucht durch NO_2, NH_2 oder OH substituierte Diphenyltetrazoliumsalze darzustellen, deren belastete Phenylgruppen der Oxydation voraussichtlich weniger Widerstand leisten würden.

Da die Darstellung von nitrierten und amidierten Formazylverbindungen in grösserem Massstabe auf Schwierigkeiten gestossen war, so wurde zunächst versucht, die Nitrogruppe direkt in die Tetrazolium-

1) Ber. 24, 3381. Nietzki und Braunschweig.

verbindungen einzuführen, um darauf durch Reduktion labile Amidophenylgruppen zu erhalten:



Es zeigte sich aber, dass die Nitrierung sehr schwer zu bewerkstelligen war, da erst bei längerem Kochen mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure Reaktion eintrat. Auch zeigte das entstandene Produkt zu wenig Einheitlichkeit, um es zur Weiterverarbeitung geeignet zu machen. Dass es noch eine echte Tetrazoliumverbindung war, wurde daran erkannt, dass es sich leicht mit Ammoniak und Schwefelammonium zu einer roten Formazylverbindung reduzieren liess.

Da die direkte Methode resultatlos verlaufen war, wurden die früheren Versuche zur Synthese von substituierten Formazylverbindungen wieder aufgenommen und zwar wurden zunächst Dinitrokörper dargestellt, nämlich Di-p-nitroformazylwasserstoff, Di-m-nitroformazylwasserstoff und Di-m-nitroformazylameisensäureester, welche indessen sämtlich bei der Herstellung, Reinigung oder Weiterverarbeitung grössere Schwierigkeiten bereiteten.

Di-p-nitroformazylwasserstoff wurde aus p-Nitrodiazobenzolacetat, Malonsäure und Natriumacetat in essigsaurer Lösung gewonnen als braunrotes, schwierig zu reinigendes Pulver, das zwar zu einem krystallisierten Di-p-nitrodiphenyltetrazoliumchlorid oxydierbar war, dabei aber so schlechte Ausbeuten lieferte, dass an eine Weiterverarbeitung nicht zu denken war.

Di-m-nitroformazylwasserstoff wurde in derselben Weise dargestellt als ein schönes, rotes Pulver, das sich zwar etwas leichter oxydieren liess, das aber doch nicht die wünschenswerte Menge Di-m-nitrodiphenyltetrazoliumchlorid lieferte.

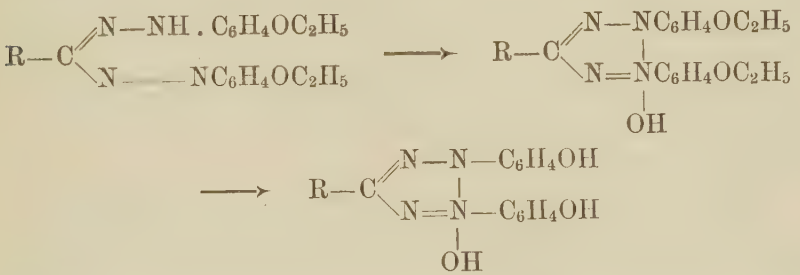
Di-m-nitroformazylameisensäureäthylester wurde aus Acetessigester und m-Nitrodiazobenzolchlorid in alkalischer Lösung gewonnen und stellte einen hellroten, schön krystallisierten Körper vor, der sich leicht zu einer wohl charakterisierten Tetrazoliumverbindung, dem

Di-m-nitrodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureäthylester, oxydieren liess. Die weitere Verarbeitung desselben scheiterte an der Schwierigkeit, die Nitrogruppe in die Amidogruppe überführen und aus dem Reduktionsgemisch einen einheitlichen Körper zu isolieren.

Darauf wurde versucht die Sulfogruppe einzuführen, um direkt angriffsfähige Phenylgruppen zu erhalten, aber es gelang nicht, die aus Diazobenzolsulfosäure und Malonsäure dargestellte Formazylwasserstoffdi-p-sulfosäure, die durch ausserordentlich grosse Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist, sich auch zu einer Tetrazoliumverbindung oxydieren liess, rein darzustellen.

So blieb denn kein anderes Mittel übrig, als die Hydroxylgruppe einzuführen; da sich aber schon bei früheren Versuchen herausgestellt hatte, dass es nicht möglich war, direkt aus Amidophenol Oxyformazylverbindungen zu gewinnen, so musste dies Ziel auf einem Umwege erreicht werden.

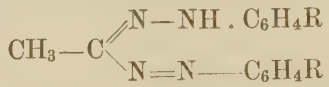
Aus p-Amidophenetol sollten p-Diäthoxyformazylkörper dargestellt werden, diese zu den entsprechenden Tetrazoliumverbindungen oxydiert werden, um aus diesen endlich die Äthylgruppen zu eliminieren:



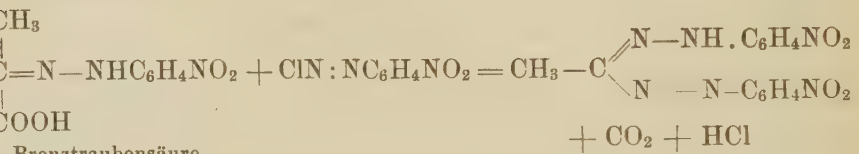
Zunächst wurde zu diesem Zwecke der Di-p-anisylformazylwasserstoff dargestellt aus p-Diazoanisolacetat und Malonsäure, eine prächtig krystallisierte, dunkelrote Verbindung, die auffallender Weise bei der Oxydation nur verschwindend kleine Mengen der entsprechenden Tetrazoliumverbindung lieferte.

Überhaupt erschienen einer zufälligen Beobachtung beim Diphenyltetrazoliumchlorid zur Folge die Wasserstoffverbindungen zur Oxydation mit Permanganat ungeeignet, da die freie Methingruppe der Angriffswirkung ausgesetzt sein konnte und so die Möglichkeit zur Bildung von am Kohlenstoff hydroxylierten Tetrazoliumverbindungen gegeben war, die sich von Oxyformazylwasserstoffkörpern ableiten und wahrscheinlich auch von Bamberger bereits dargestellt sind.

Bei der Auswahl der zur Oxydation geeigneten Formazylderivate blieben also nur noch die Methanabkömmlinge, wie z. B.



und die Carbonsäuren übrig. Da ein Versuch, durch Kombination des m-Nitrophenylhydrazons der Brenztraubensäure mit m-Nitrodiazobenzolchlorid ein solches Methanderivat darzustellen, wenig günstige Resultate zeigte:



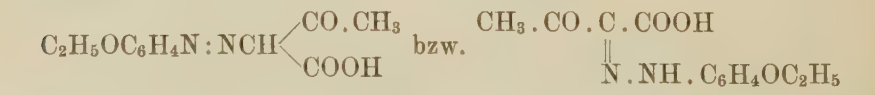
Brenztraubensäure-m-nitrophenylhydrazon

Di-m-nitroformazylmethan

wurden die Versuche zur Darstellung von substituiertem Formazylameisensäure bezw. deren Ester wieder aufgenommen.

Die indirekte Methode, durch Kombination von Hydrazonen der Mesoxalestersäure[1]) mit den entsprechenden Diazochloriden solche Körper zu gewinnen, erschien zu umständlich, um genügend grosse Mengen darzustellen; endlich gelang es durch einen Zufall, die zur Herstellung des Di-p-phenetylformazylameisensäureäthylesters erforderlichen Bedingungen zu finden und damit auch den Weg zum Abbau der Tetrazoliumverbindungen.

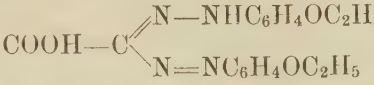
Durch Einwirkung einer starken Kalilauge von bestimmter Konzentration auf p-Diazophenetolchlorid und einem genau fixierten grossen Überschuss von Acetessigester wurde statt der früher erhaltenen Schmieren ein dunkelroter, prächtig krystallisierter Körper gewonnen, der vorläufig noch stark durch ein gelbes Nebenprodukt, die p-Äthoxybenzolazoacetessigsäure oder besser Butanonsäure-2-p-phenetylhydrazon



verunreinigt war. Man konnte diese zum grössten Teil entfernen und schliesslich durch Anwendung von Natracetessigester den Prozess derart leiten, dass überhaupt kein Nebenprodukt entstand und beliebige Mengen von Ausgangsmaterial bereitet werden konnten. Dasselbe liess sich

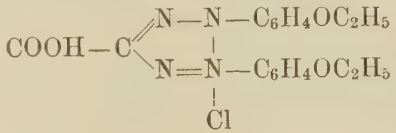
1) v. Pechmann, Ber. 25, 3183.

leicht reinigen, war auch zu einer wohl charakterisierten Säure, der Di-p-phenetylformazylameisensäure,

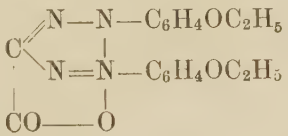


zu verseifen und wurde in reinem Zustand durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel leicht entfärbt. Zunächst gelang es aber nicht, aus dem Reaktionsprodukte den gesuchten Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäureester zu isolieren, noch auch durch doppelte Umsetzung ein anderes Salz des Esters zu fällen.

Da auch die Di-p-phenetylformazylameisensäure sich zur Oxydation nicht geeignet zeigte, wurde die wässerige Lösung des Esterchlorids direkt durch Eindampfen mit rauchender Salzsäure verseift und so das Chlorid der Di-p-phenetyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure

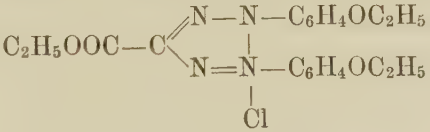


in schönen Krystallen erhalten, das in seinen Eigenschaften der nicht äthoxylierten Tetrazoliumverbindung ganz analog ist und sich durch die Leichtigkeit, mit der es in sein Betaïn



übergeht, auszeichnet.

Später gelang es, auch das zu dieser Säure gehörige Esterchlorid durch vorsichtige Behandlung von D-p-phenetylformazylameisensäureäthylester mit Äthylnitrit oder gasförmiger salpetriger Säure darzustellen:

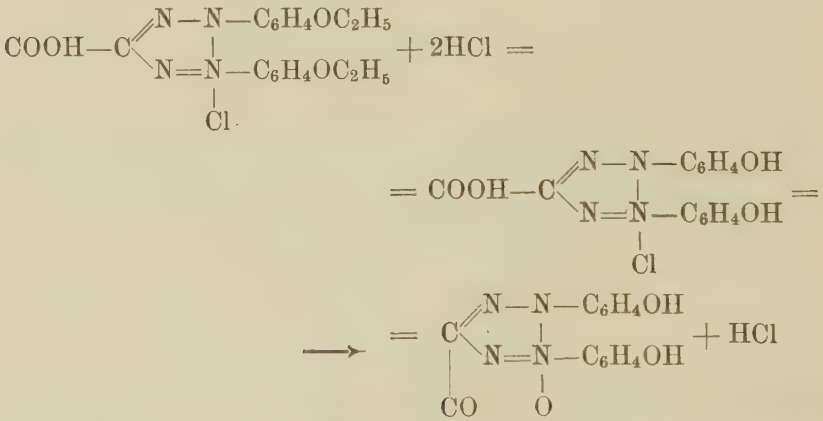


Es zeigt keine bemerkenswerten Eigenschaften.

Die Eliminierung der Äthylgruppen, um die es sich jetzt handelte, gelang nach zwei Methoden: durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure, wobei das entweichende Bromäthyl aufgefangen und identifiziert wurde, und durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr.

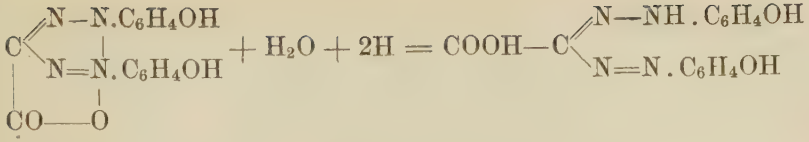
Die Behandlung mit Bromwasserstoffsäure lieferte indessen kein einheitliches Produkt; dasselbe bestand zum geringeren Teil aus einem krystallysierten Betaïn, zum grösseren Teil aus dem schwer zu reinigenden Bromid der Di-p-oxydiphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure. Das Verfahren mit Salzsäure hingegen lieferte, wenn die Versuchsbedingungen richtig eingehalten wurden, ein fast reines, schön krystallisiertes Produkt von charakteristischen Eigenschaften. Dasselbe wurde chlorfrei gefunden und stellte sich bei der Analyse als das Betaïn der Di-p-oxydiphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure heraus.

Die Gegenwart der beiden Hydroxylgruppen verleiht dem Körper also die Eigenschaften eines Phenols und stimmt die Basicität des fünfgliederigen Ringes derart herunter, dass er nicht mehr imstande ist, mit Salzsäure ein Salz zu bilden, sondern im Augenblick der Entstehung Salzsäure verliert und unter abermaliger Ringschliessung das innere Salz, das Betaïn bildet.



Dieser Körper, welcher gleichzeitig ein Salz, eine Säure, eine Base und ein Phenol darstellt, unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Tetrazoliumverbindungen. Er ist unlöslich in Wasser; etwas Säure oder etwas Alkali, besonders Ammoniak, bringen ihn leicht zur Lösung; diese zeigt, zumal beim Erwärmen, einen eigentümlichen phenolartigen Geruch und der Körper besitzt daher auch antiseptische Eigenschaften. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren ihn unverändert und als Phenol wird er selbst aus verdünnten Lösungen mit Bromwasser als Polybromid gefällt.

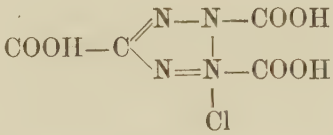
Als Tetrazoliumverbindung lässt er sich reduzieren zur entsprechenden Formazylverbindung und lieferte einen der bisher unbekannten Oxyformazylkörper, die Di-p-oxyformazylameisensäure:



ausgezeichnet durch ihre Färbung.

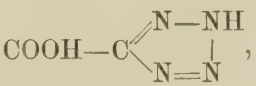
Zunächst wichtig war die Eigenschaft der neuen Verbindung, sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung von Permanganat angegriffen zu werden, ein Zeichen der Labilität der Phenylgruppen.

Die zur Oxydation der letzteren vorgenommenen Versuche wurden zunächst mit dem nach dem ersten Darstellungsverfahren gewonnenen Material ausgeführt und zwar nach dem Vorgang v. Pechmanns[1]) und Baltzers bei der Amidophenylosotriazolcarbonsäure und Bladins[2]) bei der Amidophenyltetrazolcarbonsäure in alkalischer Lösung: Salzsäure fällte aus dem eingeengten Oxydationsgemisch einen farblosen, krystallisierten Körper von hervorragend sauren Eigenschaften, der Metallsalze aus ihren Lösungen fällte, Lakmus rötete u. s. w. Das Material genügte nicht, um seine Konstitution aufzuklären; eine Stickstoffbestimmung stimmte auf das von Runge vermutete Zwischenprodukt der Oxydation, auf eine chlorhaltige Tetrazoliumtricarbonsäure von der Konstitution:



Ein entscheidendes Resultat lieferte erst das reine, nach dem Salzsäureverfahren hergestellte Material des Betaïns der Di-p-oxydiphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure. Dasselbe wurde in salpetersaurer Lösung oxydiert und diese gab nach beendeter Reaktion mit Silbernitrat ein weisses, unlösliches Silbersalz von stark explosiblen Eigenschaften, das mit Salzsäure zersetzt einen weissen, schön krystallisierten Körper lieferte.

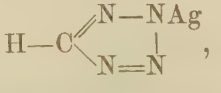
Die Analyse ergab, dass derselbe nicht die erwartete Tetrazolcarbonsäure



1) Annal. 262.

2) Bladin, Über Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

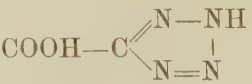
sondern, wie sich schon aus dem Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften ergab, das freie Bladin'sche Tetrazol selbst darstellte: das zuerst gewonnene Silbersalz war also das Tetrazolsilber



ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit und durch die Leichtigkeit, mit der es sich mit Halogenalkylen zu Homologen des Tetrazols umsetzt. Das auf diese Weise isolierte Tetrazol zeigte alle von seinem Entdecker angegebenen Eigenschaften und wurde sowohl mit dem Bladin'schen Original-Präparat, als auch mit dem von Thiele[1]) aus der Amidotetrazotsäure gewonnenen Material verglichen.

Die offenbar zuerst gebildete Tetrazolcarbonsäure hatte also in Übereinstimmung mit der Beobachtung Bladins Kohlensäure beim Erhitzen mit Salpetersäure verloren und war in die Muttersubstanz der Tetrazol- und Tetrazoliumverbindungen übergegangen. Ein Versuch, die Tetrazolcarbonsäure, welche nach Bladin durch ein sehr schwer filtrierbares und kaum auswaschbares Silbersalz ausgezeichnet ist, durch Neutralisation und Eindampfen des Oxydationsgemisches zu isolieren, war negativ.

Ein Versuch, das reine Material der Di-p-oxydiphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat zu oxydieren, ergab, dass bei diesem Prozess ein durch seine Unlöslichkeit in organischen Solventien charakterisierter, farbloser Körper entstand, der ein schwer filtrierbares Silbersalz bildet, 60° niedriger als das freie Tetrazol schmilzt und 10° oberhalb seines Schmelzpunktes eine lebhafte Gasentwickelung zeigt, Eigenschaften, die darauf schliessen lassen, dass hier die Tetrazolcarbonsäure



vorlag.

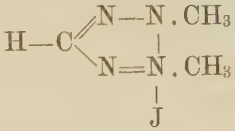
Nachdem auf diese Weise das Problem des Abbaus der Tetrazoliumverbindungen gelöst war, wurde versucht, auch der umgekehrten Aufgabe näher zu treten, der des Aufbaus der Tetrazoliumderivate aus dem Tetrazol oder seinen Abkömmlingen.

Zunächst wurde die nach Bladins Vorschrift dargestellte (1)-Phenyl-Tetrazol(5)carbonsäure oder deren Methylester im geschlossenen

1) Thiele, Annal. 270.

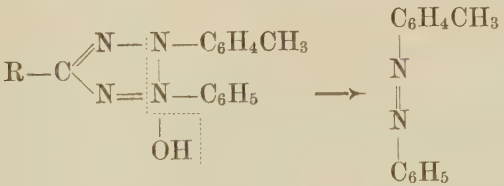
Rohr mit Jodmethyl erhitzt: man erhielt stets die Carbonsäure oder deren Ester zurück.

Ein nicht viel günstigeres Resultat lieferte die gleiche Behandlung von Tetrazol mit Jodmethyl: das Reaktionsprodukt zeigte jedoch keine sauren Eigenschaften mehr, sondern wurde als das jodwasserstoffsaure Salz einer Base erkannt, vielleicht des Dimethyltetrazoliumhydroxyds



Die Versuche in dieser Richtung mussten wegen Mangel an Material aufgegeben werden.

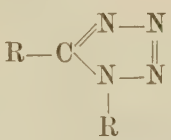
Als letztes Beweismittel für den Bau der besprochenen Verbindungen blieb noch das Verhalten der Oxydationsprodukte der gemischten Formazylverbindungen[1]) bei der Destillation im Vacuum. Es musste analog dem Verhalten der gewöhnlichen Tetrazoliumkörper Benzol-azo-toluol entstehen, woraus sich dann die bereits vorhandene Bindung zwischen den gegenüberliegenden, endständigen Stickstoffatomen ergab:



Benzolazotoluol.

Auf die Ausführung dieses Versuches wurde verzichtet, da durch den experimentell ausgeführten Abbau der Tetrazoliumverbindungen zum Tetrazol die definitive Aufklärung über die Konstitution dieser Körperklasse gegeben ist.

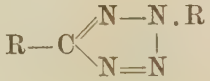
Derselbe bildet gleichzeitig einen neuen Anhalt für die Auffassung von der Struktur der Tetrazolderivate selbst, welche entgegengesetzt der Bladin'schen[2]) Auffassung:



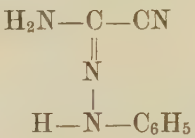
1) Runge, Inaugural-Dissertation. Teil I München.

2) Bladin: Über Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

das mit einem Substituenten beladene Stickstoffatom nicht dem Kohlenstoff benachbart, sondern durch ein bzw. zwei Stickstoffatome getrennt enthalten:

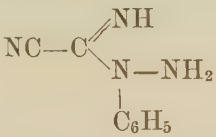


Diese Anschauung ist zuerst von Andreocci[1]) ausgesprochen worden und zwar auf Grund der von ihm aufgestellten Formel des Dicyanphenylhydrazins:



aus dem durch Behandeln mit salpetriger Säure Phenylcyantetrazol entsteht.

Bladin hingegen stellte eine Konstitutionsformel des Dicyanphenylhydrazins auf:



der nur Tetrazolderivate von der von ihm angenommenen Struktur entsprechen konnten.

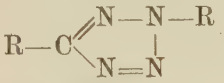
Eine Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel wurde erst durch die Untersuchungen Widmanns[2]) gegeben, der auf Grund seiner Synthese des Phenyloxytriazols aus Phenylsemicarbazid und Ameisensäure die Andreocci'sche Auffassung bestätigte. Diese erhält eine weitere Stütze durch die Arbeit von Bamberger[3]) und de Gruyter über die Konstitution des Dicyanphenylhydrazins, welche die Entstehung desselben aus Phenylhydrazin und Cyan in einem Sinne auffassen, welcher der Bildung der Amidoxime aus Cyaniden und Hydroxylamin entspricht:

1) Regia Università degli Studi di Roma. Istituto chimico. Richerchi eseguiti nell' Anno Scolastico 1890—91 § 469.

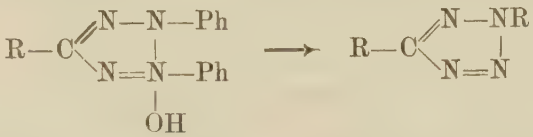
2) Ber. 26, 2617.

3) Ber. 26, 2385.

Aus der Konfiguration dieses Cyanamidrazons resultieren Tetrazolderivate von der Andreocci'schen Auffassung:



Der erwiesene Zusammenhang der Tetrazoliumverbindungen mit dem Tetrazol macht es nun gleichfalls wahrscheinlich, dass die bis jetzt bekannten Derivate des letzteren die eben erwähnte Konstitution besitzen:



Immerhin ist es möglich, dass auf anderem Wege Derivate der isomeren Reihe dargestellt werden.

Die Muttersubstanz, das Tetrazol, existiert nur in einer Modifikation,[1]) wie sich daraus ergibt, dass das aus den Tetrazoliumverbindungen gewonnene Präparat identisch ist mit dem von Thiele aus der Amidotetrazotsäure dargestellten Material, dem eigentlich die entgegengesetzte Konstitution zukommen sollte.

Diese Thatsache lässt sich durch die grosse Beweglichkeit des Imidwasserstoffatomes erklären.

1) Über die sog. Oscillationstheorie bei den Isomericerscheinungen ringförmiger Systeme vergl. Ann. Chem. 279, 188 (Knorr) und Manchol, Inaugural-Dissertation, München 1895, S. 11, wo ein analoges Verhalten des Triazols besprochen wird.

Experimenteller Teil.

a) Di-p-phenetylformazylameisensäureaethylester.

$$C_2H_5OOC-C\begin{matrix}\diagup N.N.H.C_6H_4.OC_2H_5\\ \diagdown N=N.C_6H_4.OC_2H_5.\end{matrix}$$

Dieser Körper konnte nicht nach den Bedingungen erhalten werden, die Bamberger[1]) zur Darstellung des Formazylameisensäureäthylesters angibt. Es wirken nämlich nach dieser Vorschrift 2 Moleküle Diazobenzolchlorid in mässig starker alkalischer Lösung der Theorie gemäss auf 1 Molekül Acetessigester in alkalischer Lösung ein: bei Anwendung von p-Diazophenetolchlorid statt Diazobenzolchlorid wurden jedoch unter denselben Bedingungen stets nur rote Schmieren erhalten, aus denen sich trotz aller Mühe keine feste oder krystallisierbare Substanz isolieren liess. Dieselbe Beobachtung wurde bei Anwendung des p-Diazochlorids des Anisols gemacht.

Als hingegen zur Darstellung der gesuchten Verbindung etwas weniger als das vierfache der berechneten Menge Acetessigester (2 Mol.) mit p-Diazophenetolchlorid (1 Mol.) zusammengebracht wurde und zugleich die 40fache Menge conc. Natronlauge in Anwendung kam, gelang es leicht, die zuerst entstandenen roten Klumpen durch Behandeln mit Wasser fest und krystallinisch zu erhalten. Es bildete sich jedoch hierbei ein hellgelbes Nebenprodukt, das Butanonsäure-2-p-phenetylhydrazon, dessen Trennung von dem Hauptprodukt unbequem ist.

Darstellung, unter gleichzeitiger Bildung von Butanonsäure-2-p-phenetylhydrazon.

20 g p-Amidophenetol werden mit 150 g Wasser und 40 g rauchender Salzsäure übergossen, in der Hitze gelöst, eventuell filtriert und unter Schütteln abgekühlt, bis sich ein feiner Krystallbrei bildet, darauf langsam bei Zimmertemperatur mit 36 g Natriumnitritlösung (1:2) diazotiert, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Natriumacetat keine Fällung mehr gibt. Die Lösung des Diazochlorids

1) Ber. 25, 3202.

wird, wenn nötig, filtriert, in einem Messcylinder abgemessen und in Portionen von 25 ccm mit der entsprechenden Menge Acetessigester (im Ganzen 30 g), je etwa 2,5—3 ccm, in einer Schüttelflasche gut durchgeschüttelt und möglichst schnell in 800 g 24 proc. Natronlauge, die auf -5^0 bis -10^0 abgekühlt ist, gegossen. Gleichzeitig wird kräftig gerührt, zweckmässig unter Anwendung einer Turbine, bis die zuerst erscheinenden gelben Flocken verschwunden sind. Die sich bildenden roten Klumpen werden sofort aus dem Gefäss herausgenommen und in einem grossen Becherglas unter Wasser zerdrückt; man lässt so lange stehen, bis Alles zu einem krystallinischen Pulver zerfallen ist, saugt ab und wäscht mit viel Wasser nach. Die Trennung vom Nebenprodukt geschieht, wie unten dargestellt werden soll, durch Umkrystallisieren.

Darstellung ohne Bildung eines Nebenproduktes.

Die Lösung des Diazochlorids wird, wie oben, aus 20 g p-Amidophenetol bereitet und befindet sich in einem Scheidetrichter oberhalb eines grösseren Stutzens. Derselbe ist von einer Kältemischung umgeben und enthält 800 g 24 proc. Natronlauge, also die 40 fache Menge der angewandten Base. In diese Lösung bringt man langsam unter Umrühren 30 g Acetessigester, wobei sich die Flüssigkeit meist schnell trübt und einen leicht beweglichen Brei von Natracetessigester bildet. Nunmehr lässt man die Lösung des Diazochlorids in feinem Strahle unter Umrühren einfliessen, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht viel über 0^0 steigt. Das Gefäss füllt sich mit einer festen roten Masse, die bald schmierig wird; schliesslich entfernt man die Kältemischung, verdünnt mit dem halben Volumen Wasser und lässt 2—3 Stunden stehen, worauf meistens die Masse zu einem festen Kuchen erstarrt ist, der unter Wasser zerstossen und auf dem Filter mit viel Wasser gewaschen wird. Das Präparat wird auf Thontellern getrocknet.

Die im Stutzen befindliche Flüssigkeit wird zur Gewinnung eines weiteren Anteils des Reaktionsproduktes filtriert.

Zur Reinigung wird das nach der ersten Methode gewonnene Rohmaterial mit der 30—40 fachen Menge Alkohol ausgekocht und durch einen Heisswassertrichter filtriert. Der helle, schwerlösliche Rückstand wird 3—4 Mal mit siedendem Alkohol ausgewaschen, bis keine wesentlichen Mengen der roten Verbindung mehr aufgenommen werden. Letztere wird dann noch einmal aus Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisiert. Das nach der zweiten Methode gewonnene

Material ist von Verunreinigung frei und braucht zur Weiterverarbeitung nur einmal umkrystallisiert zu werden.

Aus 50 g p-Phenetidin gewinnt man ungefähr dieselbe Menge Rohprodukt und 35—40 g reines Material. Mehr als 50—60 g Ausgangsmaterial auf einmal zu verarbeiten, ist wegen der entstehenden grossen Flüssigkeitsmengen nicht zweckmässig. Die ausgeführten Analysen bestätigten die Formel $C_{20}H_{24}O_4N_4$:

I. 0,0927 g der luftrockenen Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2115 g CO_2 und 0,0539 g H_2O.

II. 0,1659 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 21,4 ccm Stickstoff bei 6° und 703 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4N_4$:	Gefunden I.	Gefunden II.
C 62,5 %	62,22 %	
H 6,25	6,4	
N 14,58		14,52 %

Der Di-p-phenetylformazylameisensäureäthylester bildet aus Alkohol krystallisiert grosse schwarzrote Nadeln von prachtvollem starken Reflex. Ebenso schön ist die Krystallisation aus Eisessig. Der Körper ist in Aceton, Alkohol, Essigäther in der Kälte schwer löslich und krystallisiert aus diesen Solventien in prismatischen Nadeln; in Benzol und Chloroform ist er ziemlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird von Mineralsäuren blaugrün gefärbt. Dieselbe Farbe tritt auf beim Auflösen in conc. Schwefelsäure. Amylnitrit und alkoholische Salzsäure, auch Quecksilberoxyd und verdünnte Salpetersäure entfärben die Lösungen leicht unter Oxydation.

Der Schmelzpunkt liegt bei 127—128°.

Als Ester lässt der neue Körper sich leicht mit Natronlauge zur zugehörigen Säure verseifen.

b) Butanonsäure-2-p-phenetylhydrazon oder p-äthoxybenzolazoacetessigsäure

$$C_2H_5.O.C_6H_4N:N.CH\begin{matrix}\diagup CO.CH_3\\ \diagdown COOH.\end{matrix}$$

Dies zuerst sehr hinderliche Nebenprodukt bei der Darstellung des Di-p-phenetylformazylameisensäureäthylesters hinterbleibt bei der Reinigung des letzteren als hellgelbe, in warmen Alkohol schwer lösliche Masse. Diese wird auf der Nutsche 5—6 Mal mit kochen-

dem Alkohol ausgewaschen, bis letzterer nur schwach gefärbt abläuft. Um die letzten Reste von Formazylverbindungen zu zerstören, lässt man das Produkt 2 Stunden mit einigen Tropfen Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure stehen und krystallisiert dann aus sehr viel siedendem Alkohol und unter Anwendung des Heisswassertrichters. Zur Analyse wurde die Verbindung noch zweimal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Sie bildet dann feine, gelbe, seidenglänzende Nadeln und zeigt ein grosses, dem Di-p-phenetylformazylameisensäureester analoges Krystallisationsvermögen. So erhält man aus Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Toluol, Essigäther gleich schöne gelbe Nadeln. In warmem Alkohol ist das reine Material bedeutend leichter löslich, als das rohe; unlöslich ist es nur in Wasser und Ligroin. Natronlauge und Soda lösen die Verbindung bei schwachem Erwärmen, aus diesen Lösungen fällen Säuren sie wieder krystallinisch. Die alkalische Lösung gibt mit Diazobenzolchlorid eine tiefrote Fällung. Die reine Substanz schmilzt bei 172—173° unter Bildung einer gelben Flüssigkeit.

Analyse: 0,3395 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 34,4 ccm Stickstoff bei 18° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
11,20% N	11,23% N

Die Lösung des Natriumsalzes gibt folgende Reaktionen:

Silbernitrat: zuerst gelbe Fällung, die beim Stehen oder Erwärmen schwarz wird;

Chlorbaryum: gelbe Fällung;

Kobaltnitrat: gelbbraune Fällung;

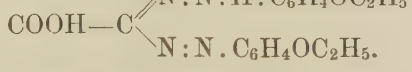
Nickelnitrat: pfirsichgrüne Fällung;

Kupfersulfat: urangrüner Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und durch Salpetersäure wieder gelbgrün gefällt wird;

Bleinitrat: grüngelblicher Niederschlag;

Die Verbindung verhält sich im Übrigen wie die gewöhnliche Benzolazoacetessigsäure.

c) Di-p-phenetylformazylameisensäure



10 Teile reiner Di-p-phenetylformazylameisensäureäthylester gelöst in der zehnfachen Menge Alkohol werden vier Minuten mit vier

Teile Natronlauge (12 proc.) gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Wasser klar löst. Dann wird angesäuert, filtriert und die grünliche Masse in einer sehr verdünnten Pottaschelösung gelöst, koliert und wieder durch Ansäuern gefällt. Das so gewonnene Rohprodukt wird in viel warmen Methylalkohol aufgenommen, filtriert, abgekühlt und unter zeitweiser Zugabe von Wasser stehen gelassen. Die Säure krystallisiert dann in grossen, glänzenden, schwarzgrünen Tafeln aus, die auf dem Wasserbad getrocknet werden können. Der Körper ist dimorph; versetzt man nämlich die filtrierte alkoholische Lösung in der Wärme mit Wasser und kocht einmal auf, so erhält man eine zweite Modifikation der Verbindung, kirschrote, äusserst feine zu Sternen angeordnete Nadeln, die hartnäckig Wasser zurückhalten und denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die zuerst genannte Modifikation, nämlich 145—146°. Die Alkalisalze, besonders das Kaliumsalz, sind in Wasser sehr schwer löslich und bilden mit einer ungenügenden Menge Wasser träge, gelatinöse Massen von tiefroter Farbe. Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so wird zunächst ein schönes violettes Silbersalz gefällt; dieses wird aber beim Stehen, schneller beim Erwärmen schwarz. Filtriert man nun vom ausgeschiedenen Silber ab, so wird das farblose Filtrat auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammon wieder rot und scheidet beim Ansäuern wieder die Formazylameisensäure aus. Es ist hier also in neutraler Lösung ein spontaner Oxydationsprozess des Silbersalzes einer Formazylverbindung zur zugehörigen Tetrazoliumbase vor sich gegangen. Auch die alkoholische Lösung der Säure wird von Amylnitrit und Salzsäure unter Entfärbung rasch oxydiert.

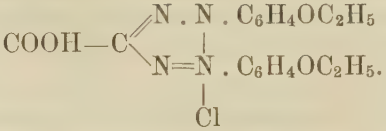
Die beiden Modifikationen gehen leicht in einander über und ein dreimal umkrystallisiertes Präparat wurde analysiert:

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4O_4$:	Gefunden:
15,73 % N	15,54 % N.

Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Metallsalzen Niederschläge, die durch ihre wechselnde Farbe ausgezeichnet sind:

Mercuronitrat: blauschwarz (beim Erwärmen grün);
Mercurinitrat: violett;
Kobalnitrat: braunrot;
Nickelnitrat: lila;
Kupfersulfat: dunkelrot;
Eisenchlorid: braunschwarz;
Mangansulfat: hellrot;
Zinkacetat: ziegelrot;
Bleinitrat: dunkelrot.

d) Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure



Bei der Oxydation des Di-p-phenetylformazylameisensäureäthylesters zur zugehörigen Tetrazoliumverbindung kamen drei Oxydationsmittel zur Verwendung, Amylnitrit, Äthylnitrit und sog. gasförmige salpetrige Säure. Die gewöhnliche Methode, nach vollendeter Oxydation mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure das Reaktionsprodukt mittelst Äther zu fällen, war hier nicht brauchbar, da durch Äther ein Öl gefällt wurde, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde daher die entweder mit Amylnitrit oder mit Äthylnitrit und alkoholischer Salzsäure gewonnene alkoholische Lösung des Oxydationsproduktes in Wasser aufgenommen und direkt mit Salzsäure zur zugehörigen Säure verseift.

Bei Anwendung von Äthylnitrit verläuft die Reaktion glatt und elegant, während die Verwendung von Amylnitrit den Vorzug der Bequemlichkeit hat:

30 g Formazylverbindung werden in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, in eine Kältemischung gebracht und mit 12 g frisch dargestellten Äthylnitrit übergossen. Dann werden in kleinen Portionen 12 g alkoholische Salzsäure (40 proc.) zugegeben und das Ganze fünf Stunden unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen; die dann meist nur noch schwach rötliche Lösung wird mit dem dreifachen Volumen Wasser vermischt, der Alkohol verdunstet und mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure versetzt. Hierauf wird in einer Schale 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die nach kurzer Zeit sich ausscheidenden Krystalle sich nicht mehr vermehren. Das Rohprodukt wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten ist es empfehlenswert, mit Amylnitrit zu oxydieren:

50 g Formazylverbindung werden mit der dreifachen Menge Alkohol digeriert, und mit 30 g Amylnitrit versetzt. Man gibt dann in kleinen Portionen 20 g alkoholische Salzsäure zu, schüttelt das Ganze zeitweise gut durch und lässt über Nacht stehen. Ist am andern Morgen noch nicht Alles in Lösung gegangen, so erwärmt man nach 5—10 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert in eine grosse Schale und versetzt die noch schwach rot gefärbte Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen

Wasser. Durch Abdampfen auf dem Wasserbad entfernt man die Hauptmenge des Amylalkohols, gibt dann die vierfache Menge rauchende Salzsäure hiezu und verfährt, wie oben angegeben ist.

Die Anwendung von gasförmiger, salpetriger Säure war auf die Darstellung des Di-p-phenyltetrazoliumchloridcarbonsäureesters beschränkt.

Die Reinigung des Körpers geschah durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser oder durch Auflösen in salzsäurehaltigem Alkohol und Fällen mit Äther. Der Zusatz von Salzsäure ist notwendig, weil sonst im ersten Falle ein anderer Körper, nämlich das weiter unten beschriebene Betaïn auskrystallisiert und im zweiten Fall, besonders bei Anwendung grösserer Quantitäten, leicht spontane Reduktion eintritt. Man erhält auf diese Weise die Verbindung in grossen, farblosen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 194°—195°, welche zweckmässig an der Luft oder im Exsiccator getrocknet werden.

Aus 30 g Ausgangsmaterial gewinnt man 20—25 g Rohprodukt und 15—20 g umkrystallisierte Substanz.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren zeigte der Körper einen konstanten Schmelzpunkt und gab folgende Analysenresultate:

I. 0,15805 g exsiccatortrockene Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3196 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

II. 0,3325 g exsiccatortrockene Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 43,5 ccm Stickstoff bei 20° und 718 mm Druck.

III. 0,3230 g exsiccatortrockene Substanz gaben durch die direkte Fällung 0,1185 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_4Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	55,34 %	55,15 %		
H	4,86	5,31		
N	14,33		14,21 %	
Cl	9,09			9,07 %
O_4				

Die neue Verbindung zeigt im Vergleich mit den bis jetzt bekannten Tetrazoliumverbindungen eine verhältnismässig grosse Beständigkeit gegen Alkalien. Verdünnte Natronlauge und Alkalicarbonate rufen in der Kälte überhaupt keine Veränderung hervor, in der Wärme wirken sie lösend unter schwacher Rotfärbung: beim Erkalten scheiden sich grosse farblose Krystalle ab, welche das weiter unten geschilderte Betaïn darstellen. Alkoholische Kalilauge ruft in

der alkoholischen Lösung der Säure, besonders bei schwachem Erwärmen eine tiefrote Färbung hervor. Bromwasserstoffsäure entwickelt beim Kochen Bromäthyl. Alkalische Reduktionsmittel, wie Schwefelammonium bilden leicht Di-p-phenetylformazylameisensäure zurück. Am Licht färbt sich das farblose Salz schnell gelb; bei einer Temperatur von 90—100° wird es gelb-braun.

Die konz. wässerige Lösung gibt folgende Reaktionen:

Bromwasser: weisser, nicht allzu reichlicher Niederschlag, der mit schwefliger Säure verschwindet;

Jodkalium: Fällung des gelben Jodides;

Bromkalium: schwache Fällung;

Kaliumnitrat: allmähliche Abscheidung des Nitrats in grossen, nadelförmigen Krystallen;

Kaliumsulfat und Natriumphosphat: schwache, amorphe Niederschläge;

Pikrinsäure: sofortige Fällung des gelben, in viereckigen Tafeln krystallisierenden Pikrats;

Kaliumpermanganat: sofortige Fällung des krystallisierten, violettroten übermangansauren Salzes, das beim Stehen langsam entfärbt wird;

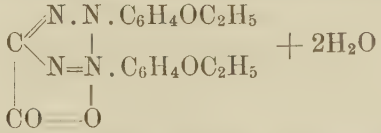
Mercurinitrat: sofortiger, weisser, krystallinischer Niederschlag;

Zinnchlorür: starke, augenblickliche Fällung des gelblich-weissen Doppelsalzes;

Platinchlorid: sofortige Fällung des gelblichen Chloroplatinats, das aus viel Wasser in derben durchsichtigen Nadeln krystallisiert und sich beim Erwärmen auf 105° dunkel färbt. Die Analyse ergab nur die Hälfte der berechneten Menge Platin;

Goldchlorid: analoge Fällung des schön krystallisierten Chloroaurats.

e) Di-p-phenetyltetrazoliumbetaïn.



Löst man die Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure in verdünntem Natriumcarbonat auf, so krystallisiert beim Erkalten aus der bräunlichen Lösung das Betaïn heraus. Es ist nach dieser Bildungsweise unrein und durch teilweise Reduktion braunrot gefärbt.

Rein darstellen lässt es sich am einfachsten durch Auflösen des reinen Chlorids in der ungefähr 100fachen Menge heissen Wassers,

worauf beim Erkalten das Betaïn in grossen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln auskrystallisiert, die zwei Moleküle Krystallwasser binden. Dieses verliert der Körper im Exsiccator und hinterbleibt alsdann als weissliches, krystallinisches Pulver.

Beim Erhitzen auf 105° wird er braun und schmierig. Das Rohprodukt ist analysenrein und schmilzt bei 113°.

Das Analysenresultat war folgendes:

I. 0,286 g lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,0260 g H_2O;

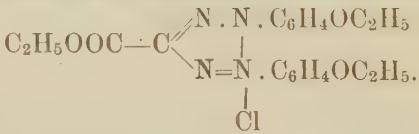
II. 0,2425 g exsiccatortrockene Substanz gaben bei der Verbrennung 35 ccm Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_4 + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O 9,20%	9,09%	
N 15,81		15,63%.

Die Verbindung zeigt, wie das einfache Betaïn, grosse Krystallisationsfähigkeit: so erhält man sie aus Alkohol und Äther in schönen, dreieckigen durchsichtigen Tafeln. Durch Auflösen in Mineralsäuren lassen sich aus ihr die entsprechenden Salze der Di-p-phenetyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure gewinnen: so krystallisieren aus salpetersaurer beziehungsweise schwefelsaurer Lösung das Nitrat und Sulfat in glänzenden Prismen aus. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge tritt eine schöne fuchsinrote Färbung auf, Schwefelammonium reduziert zur entsprechenden Formazylameisensäure. Pikrinsäure fällt ein gelbes Pikrat, Jod-Jodkalium ein braunes, in Alkohol lösliches Jod-Additionsprodukt.

Die vorsichtig mit Alkali neutralisierte wässerige Lösung des Betaïns gibt mit Silbernitrat eine Fällung des gelblichen Silbersalzes.

f) Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäureester.



Diese etwas unbequem zu gewinnende Verbindung erhält man, wenn man den Di-p-phenetylformazylameisensäureester unter Eiskühlung mit Äthylnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt und die alkoholische Lösung im Vacuum verdunstet. Ein leichter zu reinigendes Präparat erhält man, wenn man 10 g Formazylverbindung in der 3fachen Menge kalten Alkohols suspendiert bei Gegenwart

von 4 g alkoholischer Salzsäure mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, wird die zurückbleibende rötliche Schmiere mit viel Chloroform (70 f. Menge) ausgekocht, mit Ligroin versetzt und die entstandene weisse Fällung schnell abgesaugt. Das Präparat wird auf Thontellern möglichst unter Luftabschluss getrocknet, weil es im unreinen Zustand leicht verschmiert. Es wurde zur Analyse zweimal aus Alkohol und Äther umkrystallisiert und bildet dann kleine, zu Kränzen vereinigte, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 187°.

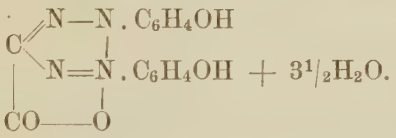
Es wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

0,2045 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 26,8 ccm Stickstoff bei 21° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_4N_4Cl$:	Gefunden:
N 13,38 %	13,96 %

Der Ester ist in Wasser löslicher, als die Säure und lässt sich mit Salzsäure zu dieser verseifen; er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Aceton.

g) Di-p-oxydiphenyltetrazoliumbetaïn



$$+ 3^1/_2 H_2O.$$

Die Eliminierung der Äthylgruppen aus den eben besprochenen Diäthoxyverbindungen, gelingt, wie bereits erwähnt wurde, auf zwei Wegen: durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck. Nach der ersten Methode wurden 20 g Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure in einem 500 ccm fassenden Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler mit der 17fachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,49 $^5/_4$ Stunden lang gekocht. Die Reaktion ist beendet, wenn die Substanz sich zu einer gelb-braunen Flüssigkeit gelöst hat. Das entweichende Bromäthyl wurde durch ein zweimal gebogenes Glasrohr geleitet, unter Wasser aufgefangen und identifiziert. Die erhaltene Lösung wurde mit $^1/_3$ ihres Volumens Wasser versetzt und mit 186 g Pottasche fast neutralisiert. Aus dem niederfallenden gelblichen Produkt war kein einheitlicher Körper zu isolieren: beim Behandeln mit warmen Wasser schied es sich in einen wasserlöslichen und in einen wasserunlöslichen Teil, von welchen der erstere das

Bromid, der zweite das Betaïn der gesuchten Tetrazoliumverbindung enthielt.

Darstellung.

5 g umkrystallisierte Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure werden mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr eingeschlossen und $2^1/_2$—3 Stunden auf 140°–145° erhitzt, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur nie 150° erreicht. Beim Einhalten dieser Bedingungen wurden die besten Resultate erzielt. Nach dem Erkalten muss der Rohrinhalt bis auf wenige ölige Tropfen klar sein. Schwimmen noch grössere ungelöste Brocken in der Flüssigkeit herum, so muss das Rohr noch einmal $^3/_4$ Stunden lang erhitzt werden. Die erhaltene Lösung wird in ein Becherglas gespült, mit 100 g Wasser verdünnt und schnell durch ein Coliertuch in 120 g Wasser filtriert. Unter häufigem Kratzen an den Gefässwandungen und zweckmässig unter Zusatz von etwas Ammoniak lässt man das Ganze einen Tag an einem kühlen Ort stehen. Es haben sich dann hellgelbe oder weisse Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und mit viel kaltem Wasser gewaschen werden. Die Rohausbeute beträgt 2,5—3 g. Das noch in den Mutterlaugen enthaltene Material zu gewinnen, hat sich als nicht zweckmässig erwiesen, da es ausserordentlich unrein ist.

Zur Weiterverarbeitung ist der so erhaltene Körper genügend rein; zur Analyse wurde er folgendermassen gereinigt: man löst ihn in der eben genügenden Menge Ammoniak und gibt noch so viel Wasser hinzu, dass die Gesamtmenge der Flüssigkeit die 16fache ist, filtriert und säuert mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure an. Man befördert die Krystallabscheidung wieder durch Kratzen mit einem Glasstab und wäscht die Krystalle so lange mit Wasser, bis sie keine Chlorreaktion mehr zeigen. Dieselben schmelzen scharf bei 178—179° unter explosionsartiger Gasentwicklung. Die ausgeführten Analysen bestätigten die Vermutung, dass hier ein Betaïn vorlag:

I. 2,6471 g lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator nach 24 Stunden 0,468 g H_2O (17,5 %), wobei an der Luft eine geringe Wiederaufnahme von Wasser beobachtet wurde, die nach $1^1/_2$ Stunden konstant ist;

II. 0,1885 g exsiccatortrockene Substanz geben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3868 g CO_2 und 0,0675 g H_2O;

III. 0,174 g exsiccatortrockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 29,4 ccm Stickstoff bei 15° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}N_4H_{10}O_4 + 3^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
$3^1/_2H_2O$	17,4 %	17,3 %		
C_{14}	56,37		55,96 %	
H_{10}	3,3		4,0	
N_4	18,79			18,70 %
O_4				

Der Körper stellt in lufttrockenem Zustand eine weisse glänzende krystallinische Substanz vor, die beim Liegen an der Luft einen Stich ins Gelbliche annimmt. Im Exsiccator gibt sie über Schwefelsäure ihr Krystallwasser schnell ab und verwandelt sich in ein hellbraunes Pulver, das mit Wasser befeuchtet bald wieder weiss wird. Bei 105° getrocknet entspricht der Wasserverlust gleichfalls einem Krystallwassergehalt von $3^1/_2$ Molekülen; die Substanz sieht dunkelbraun aus und wird durch Wasseraufnahme wieder weiss. Bemerkenswert ist ihre totale Unlöslichkeit in Wasser, während einige Tropfen Säure oder Alkali sie bald zur Lösung bringen, ebenso verhält sie sich gegen Alkohol. Auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird sie nicht gelöst, sondern sie verwandelt sich in einen braunen Körper, der von wenig Salzsäure schnell entfärbt und gelöst wird. Dasselbe Produkt entsteht, wenn man die konz. alkalische Lösung in der Siedehitze mit Säure fällt. Am einfachsten erhält man es, wenn man die rote ammoniakalische Lösung des Betaïns auf freier Flamme einkocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Hierbei wird die Flüssigkeit zuerst dunkelrot, nach kurzer Zeit aber hell; beim Erkalten scheiden sich gelbbraune Krystalle ab, die nur schwierig aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden können und einen etwas höheren Schmelzpunkt als die weisse Substanz zeigen. Sie sind jedoch immer mit der letzteren verunreinigt und konnten nicht von dieser getrennt werden. Die Erscheinung beruht vielleicht darauf, dass, da das Betaïn an sich in Wasser unlöslich ist, beim Erwärmen mit Säuren die entsprechenden löslichen Salze gebildet werden, die infolge der schwachen Basicität beim Erkalten das Betaïn wieder fallen lassen. Die Braunfärbung beruht auf oberflächlicher Reduktion, bezw. auf Krystallwasserabspaltung beim Erhitzen. Durch Erwärmung mit Säuren kann man den braunen Körper stets in den weissen verwandeln.

Letzterer ist am leichtesten löslich in Ammoniak und zwar mit roter Farbe, etwas weniger leicht in Natronlauge. Schwieriger und erst beim Erwärmen tritt Lösung mit kohlensauren Alkalien ein. Aus den verdünnten alkalischen Lösungen fällt das Betaïn beim Neutrali-

sieren in flimmernden Blättchen aus, die sich langsam vermehren und das Aussehen eines Benzolschemas haben, etwa . Gegen kochende Natronlauge zeigt es die geringste Beständigkeit.

Als Phenol wird der neue Körper, auch in verdünnter Lösung, von Bromwasser gefällt als gelblichweisses Polybromid, das gegen schweflige Säure beständig ist. Rauchende Salpetersäure nitriert ihn zu einem der Pikrinsäure ähnlichen Produkt. Mit Phtalsäureanhydrid zusammengeschmolzen entsteht eine tiefrote Masse, die nach der Behandlung mit Eisessig und Brom sich mit rosaschillernder Farbe in Alkalien auflöst. Der Körper zeigt nicht die Lieberman'sche Reaktion, auch salpetrige Säure und Diazobenzolchlorid verändern ihn nicht, hingegen gibt seine Lösung in konz. Schwefelsäure mit Kaliumdichromat eine schöne olivgrüne Färbung. Als Tetrazoliumcarbonsäure spaltet der Körper beim Erhitzen mit Salzsäure über 160° Kohlensäure ab; das Reaktionsprodukt zeigt eine ausserordentlich grosse Löslichkeit in Wasser, analog dem Diphenyltetrazoliumchlorid. Von Essigsäureanhydrid wird er langsam gelöst und acetyliert, Schwefelammonium reduziert zu der unten beschriebenen Di-p-oxyformazylameisensäure. Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung schnell, in alkalischer Lösung langsam entfärbt. Die wässerige Lösung des Betaïns zeigt, besonders beim Erwärmen, einen charakteristischen phenolartigen Geruch, es besitzt auch in der That, wie eine bakteriologische Untersuchung gelehrt hat, antiseptische Eigenschaften. [1])

h) Di-p-oxyformazylameisensäure

$$HOOC-C\begin{matrix}N\,.\,NH\,.\,C_6H_4OH\\ \diagdown\\ N{=}N\,.\,C_6H_4OH.\end{matrix}$$

Die Reduktion des Betaïns zur Di-p-oxyformazylameisensäure mittelst Ammoniak und Schwefelammonium war als Darstellungsmethode nicht brauchbar, da sie kein einheitliches Produkt lieferte. Durch Reduktion mittelst Natriumamalgam wurde dies Ziel hingegen leicht erreicht.

1) Herr Dr. Haker, Assistent am pathologischen Institut zu München, hatte auf meine Bitte hin die Liebenswürdigkeit, diese Untersuchung auszuführen und teilt darüber folgendes mit:

„Eine Reihe von Versuchen ergab, dass die in Frage kommende Substanz in 1—3 proc. wässerigen Lösungen deutliche antiseptische Wirkungen entwickelt, wie sich aus der Vernichtung der in Gelatine befindlichen Typhusbacillen ergab. Ausführlicher Untersuchungen bedürfte es, um den antiseptischen Wertscoefficienten festzustellen".

2 g Betaïn werden mit der 40fachen Menge Wasser übergossen, durch wenig Natronlauge zur Lösung gebracht und bei mässiger Wärme mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumamalgam versetzt. Wenn die Farbe der Flüssigkeit schwarzrot geworden ist, unterbricht man die lebhafte Reaktion, weil sonst nach kurzer Zeit wieder Entfärbung eintritt. Man filtriert, kühlt ab, verdünnt mit demselben Volumen Wasser, um das Mitfallen von unverändertem Betaïn zu verhüten, und fällt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die gesuchte Verbindung als tiefgrüne, schillernde Masse.

Dieselbe wird zweckmässig gereinigt durch wiederholtes Lösen in Kaliumcarbonat und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure.

Das reine Präparat wurde in kleinen, schwarzgrünen Tafeln erhalten vom Schmelzpunkt 186°. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1335 g exsiccatortrockene Substanz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 22,6 ccm Stickstoff bei 19° und 715 mm Druck.

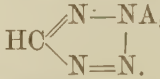
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_4$:	Gefunden:
N 18,66 %	18,28 %

Der neue Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, Chloroform und Aceton, am schwersten löslich in Äther und Ligroin. Er krystallisiert am schönsten aus Eisessig in grünen Tafeln. Er ist eine starke Säure und löst sich daher leicht in Alkalien. Die Rückbildung der Tetrazoliumverbindung erfolgt ausserordentlich leicht. Die alkoholische Lösung wird z. B. durch Amylnitrit und Salzsäure augenblicklich entfärbt. Es scheint also in diesem Fall die Formazylverbindung labiler zu sein, als die zugehörige Tetrazoliumverbindung, während bis jetzt das Gegenteil beobachtet wurde. Dies steht im Einklang mit der Thatsache, dass die Reduktion des Betaïns mit den gewöhnlichen Mitteln nur schwierig oder teilweise erfolgt. Dies war der Fall bei der Anwendung von Schwefelammonium, von alkalischer Zinnchlorürlösung, von Zink und Natronlauge, und bei dem Reduktionsverfahren mit Zinkstaub bei Gegenwart von Chlorcalcium (Wohl). Auch bei der Verwendung von Natriumamalgam war die Ausbeute keine befriedigende.

Im Unterschied von den bisher bekannten Formazylverbindungen, die in konz. Schwefelsäure gelöst eine grünblaue Färbung zeigen, ist dieser Oxyformazylkörper durch eine schöne indigoblaue Farbe bei gleicher Behandlung ausgezeichnet.

Die Lösung des Natriumsalzes gibt folgende Reaktionen:
Silbernitrat: schwarze Fällung;
Kupfernitrat: schwarzgrüne Fällung;
Nickelnitrat: braune Fällung;
Eisenchlorid: tiefbraune Färbung.

i) Tetrazolsilber



Wie bereits erwähnt wurde, greift Kaliumpermanganat das Betaïn der Di-p-oxydiphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure sowohl in alkalischer als in saurer Lösung an. Es wurde nach beiden Methoden verfahren und zwar hatte die Oxydation der Phenylgruppen in saurer Lösung den gewünschten Erfolg.

3,5 g Betaïn werden in einem $2^1/_2$ Literkolben mit der 300fachen Menge Wasser übergossen, und mit so viel Natriumcarbonat, dem man etwas Natronlauge zugibt, in der Wärme versetzt, dass Lösung eintritt.

Dann wird abgekühlt und mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig angesäuert, wobei jedoch keine Krystallabscheidung eintreten darf. Ist dies der Fall, so wird in Alkalien gelöst, mit Wasser verdünnt und wieder mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Die jetzt farblose Lösung wird mit 14 g reiner konz. Salpetersäure versetzt und in eine grosse Kasserole gegossen, die sich in einem Topf mit kaltem Wasser befindet. Die Permanganatlösung, 15 g in $^1/_4$ Liter Wasser enthaltend, fliesst langsam aus einem grossen Tropftrichter, der sich oberhalb der Kasserole befindet, durch einen kleinen Trichter; derselbe ist auf einem zu einem Rührer umgebogenen Glasrohr angebracht, das unten mit einer feinen Ausflussöffnung versehen ist und durch eine Turbine mit Triebband schnell gedreht wird. Die Temperatur soll nicht 25° übersteigen. Das Permanganat wird schnell entfärbt und bildet nach kurzer Zeit viel Braunstein. Nach beendigtem Prozess gibt man noch einen kleinen Überschuss von Oxydationsmittel hinzu und, wenn dann nach $1^1/_2$ Stunden die rote Farbe der überstehenden Flüssigkeit noch unverändertes Permanganat erzeigt, so wird mit Alkohol entfärbt und die Flüssigkeit in demselben Gefäss auf 70°–80° erwärmt, um den gebildeten Braunstein zum Absitzen zu bringen; man coliert heiss und wäscht das Mangandioxyd 2—3 mal mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat wird auf dem Gasofen bis auf 200–300 ccm eingeengt, eventuell nochmals filtriert und in der

Kälte mit einer Lösung von 2 g Silbernitrat in 30 g Wasser vollständig ausgefällt. Es bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich nach zweistündigem Stehen vollständig zu Boden gesetzt hat. Derselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Silberreaktion verschwunden ist, und auf einem Thonteller unter Lichtabschluss getrocknet.

Das rohe Tetrazolsilber bildet eine weissgraue Masse, die sich am Licht schnell dunkel färbt. Die Ausbeute beträgt 1,5—2 g.

Zur Reinigung wird es in viel kochender, verdünnter Salpetersäure gelöst, filtriert und zur Krystallisation gestellt. Nach dem Erkalten scheiden sich harte, glänzende, prismatische Nadeln von reinem Tetrazolsilber ab, die auf dem Platinblech erhitzt heftig explodieren unter Ausstossung von gelbbraunen Rauchringen. Das Präparat wurde bei mässiger Wärme und später im Exsiccator getrocknet.

Die Silberbestimmung wurde nach der von Thiele[1]) für explosible Silbersalze angegebenen Methode ausgeführt, indem das Salz in einem glasierten Rose'schen Tiegel mit Schwefelammonium übergossen wurde und nach dem Verdampfen des letzteren zuerst an der Luft und darauf im Wasserstoffstrom geglüht wurde.

0,1740 g trockene Substanz lieferten 0,1067 g Silber.

Berechnet für CN_4HAg:	Gefunden:
Ag 61,02 %	61,32 %

In dem Silbersalz ist das Metall sehr lose gebunden und reagiert daher leicht mit Halogenalkylen und mit Halogenwasserstoffsäuren. Diese Umsetzung erfolgt meistens schon in der Kälte und man erhält im ersten Fall Homologe des Tetrazols, im zweiten das Tetrazol selbst. Bringt man z. B. das rohe Silbersalz mit der berechneten Menge Jodmethyl und der dreifachen Menge absoluten Alkohols zusammen, erwärmt dann fünf Minuten auf dem Wasserbad und filtriert heiss, so scheiden sich sofort schöne glänzende Krystalle von N. Methyl-Tetrazol ab.

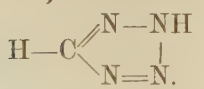
Dieselben bilden quadratische Tafeln und schmelzen bei 145°; sie sind in Alkohol und Wasser schwerer löslich, als das Tetrazol und werden in der Wärme von saurer Permanganatlösung angegriffen.

Wie Jodmethyl verhält sich auch Benzylchlorid, reagiert jedoch bedeutend langsamer.

---

1) Annal. 270.

k) Tetrazol



Zur Isolierung dieses Körpers wird das rohe Silbersalz mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt und mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure unter Umrühren $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert, wäscht das gebildete Chlorsilber noch 2—3 mal mit verdünnter warmer Salzsäure aus und dampft das Filtrat vorsichtig und langsam zur Trockene ein. Es hinterbleibt eine gelblichweisse Krystallmasse, die auf den Thonteller getrocknet wird.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig absoluten Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit dem fünffachen Volumen warmen Toluols versetzt. Man kocht den Alkohol vollständig fort und nach dem Erkalten krystallisiert das Tetrazol in farblosen, glitzernden Prismen vollständig heraus. Es kann auf dem Wasserbad getrocknet werden.

Aus 1,5 g Silbersalz erhält man 0,5 bis 0,8 g reines Tetrazol.

Der Schmelzpunkt 155° stimmte mit dem von Bladin angegebenen überein, wie auch ein Vergleich mit dessen Original-Präparat und dem von Thiele aus der Amidotetrazotsäure gewonnenen Material zeigte.

Die vorgenommenen Analysen bestätigten die Zusammensetzung des Körpers:

I. 0,14725 g exsiccatortrockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,09525 g CO_2;

II. 0,1212 g exsiccatortrockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,0395 g H_2O;

III. 0,09275 g exsiccatortrockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 66 ccm Stickstoff bei 11° und 706 mm Druck.

Berechnet für CH_2N_4:	Gefunden: I.	II.	III.
C 17,14 %	17,63 %		
H 2,8		3,5 %	
N 80,0			79,85 %

Die Eigenschaften der Verbindung stimmten mit den von Bladin gemachten Beobachtungen überein.

Tetrazol ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Äther, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Seine wässerige Lösung rötet blaues Lakmuspapier und gibt

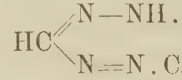
mit Metallsalzen Niederschläge, so entsteht mit Silbernitrat das oben beschriebene Silbersalz, mit Mercuronitrat ein weisses Quecksilbersalz und mit Kupfernitrat ein bläulichweisses Kupfersalz, das sich in einem Überschuss des Fällungsmittels löst. Das Natrium- und Baryumsalz ist von Thiele dargestellt und analysiert.

Die Oxydation des Betaïns der Di-p-oxydiphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure geht in alkalischer Lösung bedeutend schwieriger vor sich, als in saurer Lösung: es muss mehrere Tage erwärmt werden, bis alles Ausgangsmaterial zerstört ist. Das auf diesem Wege erhaltene, krystallinische Produkt ist in Wasser sehr leicht löslich, schmilzt bei 90° unter starker Gasentwicklung und bildet ein explosibles Silbersalz.

Da es auch stark saure Eigenschaften besitzt, ist es vielleicht die Tetrazolcarbonsäure.

Zum Schlusse seien noch kurz die Darstellungsmethoden einiger substituierter Formazyl- und Tetrazoliumkörper znsammengestellt, die sich im Lauf der Arbeit zu Abbauzwecken ungeeignet zeigten. Dieselben sind zum grösseren Teil nicht näher untersucht und analysiert.

l) Di-p-nitroformazylwasserstoff



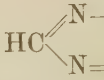
$$HC\begin{cases} N-NH.C_6H_4NO_2 \\ N=N.C_6H_4NO_2. \end{cases}$$

10 g p-Nitranilin werden mit der dreifachen Menge Wasser und der $3^1/_2$fachen Menge rauchender Salzsäure in der Wärme zur Lösung gebracht und unter Schütteln abgekühlt. Der so entstandene Krystallbrei wird in einem Kolben mit aufgesetzten Tropftrichter langsam mit 12 g Natriumnitrit diazotiert und die entstandene rötliche Lösung schnell abgesaugt. Das Filtrat wird in eine Lösung von 30 g Natriumacetat gegossen und die entstandene Mischung möglichst schnell in eine Lösung von 7 g Malonsäure und 14 g Natriumacetat in 500 g Wasser gebracht. Das rote Rohprodukt wird durch wiederholtes Lösen in Aceton und Fällen mit alkoholhaltigem Wasser gereinigt.

Kleine zu Warzen angeordnete Nadeln, welche bei 110° sintern und bei 170° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist, wie die aller hier dargestellten Nitroformazylverbindungen, rot. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak grün, auf Zusatz von Alkalien blau. Der Körper ist löslich in Aceton und Chloroform,

unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in Benzol und Alkohol. Er wird sowohl von Amylnitrit und Salzsäure, als auch von Salpetersäure zu einem krystallisierten, farblosen Di-p-nitrodiphenyltetrazoliumchlorid oxydiert.

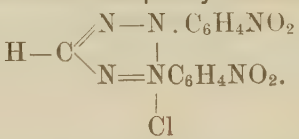
m) Di-m-nitroformazylwasserstoff



Dieser Körper wird ebenso dargestellt wie der Di-p-nitroformazylwasserstoff. Das zur Verwendung kommende m-Nitranilin wird in der vierfachen Menge Wasser und der $2^1/_2$fachen Menge rauchender Salzsäure gelöst und lässt sich leicht und ohne Rückstand diazotieren.

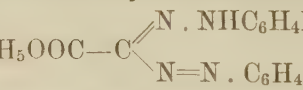
Das Reaktionsprodukt stellt eine schöne, ziegelrote Substanz dar, die aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 105° und 110°.

n) Di-p- und m-nitrodiphenyltetrazoliumchlorid



Diese beiden Körper entstehen aus den eben genannten beiden Verbindungen durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure nach der von Runge gegebenen Vorschrift. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisieren aus demselben in kleinen Nadeln, sie geben gelbe, schwer lösliche Jodide und lassen sich durch Schwefelammonium reduzieren. Die p-Verbindung gibt mit Alkalien einen grünen Niederschlag, die m-Verbindung eine rote Färbung, erstere schmilzt bei 238°, letztere bei 247°.

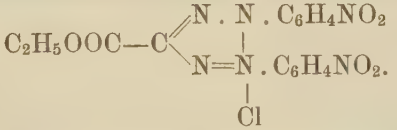
o) Di-m-nitroformazylameisensäureäthylester



9 g m-Nitranilin werden mit der vierfachen Menge Wasser und der $2^1/_2$fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und mit 10 g Natriumnitritlösung (1 : 2) diazotiert. Die entstandene Lösung wird in eine gekühlte Auflösuug von 32 g Ätzkali in 320 g Wasser filtriert und unter Umrühren mit 3,5 g Acetessigester und 7 g Ätzkali, gelöst

in 70 g Wasser, versetzt. Man lässt dann $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur und $^3/_4$ Stunden bei einer Temperatur von 50° stehen, versetzt mit $^1/_3$ des Volumens Wasser und saugt ab. Das Reaktionsprodukt enthält nur $^1/_4$ von der gesuchten Verbindung; um letztere zu gewinnen, löst man in der 12fachen Menge heissen Eisessigs, filtriert und versetzt das nochmals aufgekochte Filtrat mit demselben Volumen Alkohol. Nach $^3/_4$ Stunden ist der neue Körper in feinen, hellroten Krystallaggregaten abgeschieden, die mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Derselbe lässt sich zu einer orangeroten Säure verseifen, gibt mit alkoholischer Kalilauge einen violetten Niederschlag und schmilzt bei 217°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

p) Di-m-nitrodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester.



2,5 g der eben beschriebenen Formazylverbindung werden in 20 g Eisessig löst, mit 2 g Amylnitrit und langsam mit 1,2 g alkoholischer Salzsäure versetzt und auf 50° erwärmt, bis Reaktion eintritt. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so wird sie konzentriert und mit dem vierfachen Volumen Äther gefällt.

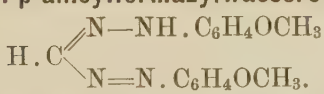
Das rötlichweisse Rohprodukt wird aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Der reine Körper bildet eine feinpulverige, aus Krystallfasern bestehende Masse, die bei 175—176° unter Zersetzung schmilzt.

Die alkoholische Lösung wird durch Alkalien tiefrot gefärbt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_6N_6Cl$:	Gefunden:
N = 19,97 %	20,21 %

q) Di-p-anisylformazylwasserstoff.



Eine Auflösung von 42 g Malonsäure und 84 g Natriumacetat in der 15fachen Menge Wasser wird mit Eis gekühlt und mit der für die Hälfte der vorhandenen Malonsäure berechneten Menge p-Diazoanisolacetat versetzt. Eine Lösung des letzteren wird bereitet aus 25 g p-Anisidin, 47 g rauchender Salzsäure, 1,2 g Natriumnitrit und

50 g Natriumacetat. Das Gemisch bleibt 3 Tage in der Kälte stehen. Die entstandene schwarzrote Fällung wird abgesaugt und das Filtrat nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder in die Kälte gestellt. Nach zwei Tagen wird der neu gebildete Niederschlag abgesaugt und das Filtrat in der Kälte mit einer aus 13 g p-Anisidin bereiteten Diazolösung versetzt. Diese Operation muss meistens noch zweimal wiederholt werden. Man erhält schliesslich 29—30 g Rohprodukt.

Dasselbe wird in der Kälte in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und allmählich mit Wasser gefällt; von reichlich ausgeschiedenem Harz wird abgegossen. Schliesslich wird die Substanz in derselben Weise 2—3mal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise glänzende, rote Nadeln vom Schmelzpunkt 88°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau. Oxydationsmittel greifen den Körper nur schwierig an.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
N 19,71 %	19,55 %

Versuche zur Darstellung von Formazylwasserstoffdi-p-sulfosäure und von Di-m-nitroformazylmethan ergaben keine einheitlichen Produkte.

Über das Aldol des Diacetyls.

(Methyl3.Heptanol3.trion2.5.6.)

1. Theoretischer Teil.

In seinen Arbeiten über die Darstellung und die Reaktionen der fetten 1-2-Diketone stellte v. Pechmann[1]) u. a. fest, dass die Diketone, wie Diacetyl, Acetyl-Propionyl und seine Homologen in ihrem Verhalten gegen Phenyl-Hydrazin, Ortho-Diamine, Anilin und Ammoniak ganz den Charakter der damals bekannten 1-2-Diketone Glyoxal, Benzil u. a. zeigen.

Im Gegensatz zu aromatischen Diketonen, wie Benzil, erleiden aber Diacetyl und seine Homolgen keine Umlagerung, sondern Kondensation unter dem Einfluss alkalischer Agentien.

Zunächst treten zwei Moleküle Diacetyl zu einem farblosen, öligen Zwischenprodukt, Chinogen genannt, zusammen, ein Vorgang, der seiner Zeit im Sinn folgender Gleichung aufgefasst wurde:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CO.CH_3 \\ CH_3.CO.CO.CH_3. \end{matrix} \quad -H_2O = \quad \begin{matrix} CH.CO.CO.CH_3. \\ \| \\ CH_3-C-CO.CH_3 \end{matrix} \quad = C_8H_{10}O_3.$$

Bei weiterer Einwirkung von Natronlauge verliert dieser intermediäre Körper abermals Wasser und geht unter Ringschliessung in eine aromatische Verbindung, ein Chinon über:

$$\begin{matrix} CH.CO.C\,\overline{|O|}\,.CH_3 \\ \| \\ CH_3-C.CO.CH_2\,H \end{matrix} = \begin{matrix} CH.CO.C-CH_3 \\ \| \qquad\quad \| \\ C.CO.CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \diagdown \overset{O}{\diagup} \\ \| \qquad \| \\ \diagdown \underset{O}{\diagup} \diagdown CH_3 \end{matrix} \quad \text{p-Xylochinon.}$$

Der spezielle hier geschilderte Vorgang lässt sich allgemein so ausdrücken: wenn man Alkalilaugen auf ein Diketon von der allgemeinen Formel $X.CH_2.CO.CO.Y$ einwirken lässt, so kondensieren sich je 2 Moleküle desselben, indem successive 2 Moleküle Wasser austreten.

Zuerst findet im Sinne folgender Gleichung

$$\begin{matrix} X.C\,\overline{|H_2|}\,.CO.CO.Y \\ Y.C\,\underline{|O|}\,CO.CH_2X \end{matrix} = \begin{matrix} XC.CO.CO.Y \\ \| \\ YC.CO.CH_2X \end{matrix} + H_2O$$

1) Ber. 21, 250.

die Bildung eines ungesättigten 1-2-5-Triketons statt, welches weiter unter Wasserverlust

$$\begin{array}{l} X.C.CO.CO.Y. \\ \quad\| \\ Y.C.CO.CH_2X. \end{array} = \begin{array}{l} X.C.CO.C.Y \\ \quad\| \quad\quad\| \\ Y.C.CO.C.X \end{array}$$

in ein Chinon übergeht. Die in der ersten Phase der Reaktion entstehenden Triketone wurden als Chinogene bezeichnet, und zwar wurde deren einfachster Vertreter

$$\begin{array}{l} CH.CO.CO.H \\ \quad\| \\ CH.CO.CH_3 \end{array}$$

Chinogen ohne weiteres genannt, die Homologen hiessen dann Dimethylchinogen, Diäthylchinogen u. s. w.

Die geschilderte Reaktion, das Analogon der Aldehyd- und Ketonkondensationen, muss indessen, wie eine Betrachtung der obigen Formeln ergibt, auf diejenigen Diketone beschränkt bleiben, welche eine der Diketogruppe benachbarte Methylengruppe enthalten. Alle 1-2-Diketone, welche diese Bedingung nicht erfüllen, erleiden unter dem Einfluss von Alkalien dieselbe Erschütterung ihres Gleichgewichtes, wie Glyoxal, Benzil, Benzoylformaldehyd u. a., nämlich Umlagerung in eine Glycolsäure, eine Reaktion, welche beim Diacetyl und seine Homologen ganz zurücktritt.

Ein Derivat der Muttersubstanz der bei der geschilderten Reaktion entstehenden Zwischenprodukte, das Dimethylchinogen, wurde aus dem Diacetyl erhalten, aber weder näher untersucht noch analysiert: Zur Feststellung seiner Identität wurde seine Verbindung mit Phenylhydrazin dargestellt, als Triphenylhydrazon erkannt und beschrieben.

Da somit die Konstitution und die Eigenschaften des Chinogens selbst noch nicht genauer bekannt waren, nahm ich die Untersuchung dieses Körpers wieder auf.

Die Darstellungsmethode des aus dem Diacetyl gewonnenen Dimethylchinogens wurde nunmehr präzisiert und festgestellt, dass dasselbe ein farbloses, dickflüssiges Öl darstellte, das im Vacuum ohne erhebliche Verluste destilliert werden kann. Auf diese Weise wurde ein reines, mehrfach destilliertes Material erhalten, das der Elementaranalyse unterworfen wurde: die hierbei gewonnenen Zahlen entsprachen aber nicht der nach obiger Gleichung entstandenen empirischen Formel $C_8H_{10}O_3$, sondern genau einer um ein Molekül Wasser reicheren Verbindung $C_8H_{12}O_4$, d. h. der Formel eines verdoppelten Moleküls Diacetyl: $(CH_3.CO.CO.CH_3)_2$. Dieses Ergebnis stimmte mit einer zur Zeit der Entdeckung des Chinogens gemachten Ver-

mutung überein. Ausserdem ergaben mehrere nach der Roult'schen Gefrierpunktserniedrigungsmethode vorgenommene Molekulargewichtsbestimmungen, dass hier kein komplizierteres Molekül, sondern in der That ein einfacher der letzten empirischen Formel entsprechender Körper vorlag.

Es folgte daraus, dass bei der besprochenen Reaktion ein der Aldolkondensation ähnlicher Vorgang eingetreten war, also eine Wanderung der Wasserstoffatome zu den Ketonsauerstoffen unter Bildung einer einfachen C-Bindung.

Es ist dies ein Verhalten, das auch in neuerer Zeit nicht ohne Analogie ist; so hat Claisen[1]) durch Kondensation von Aceton und Acetaldehyd bei Gegenwart alkalischer Agentien ein Additionsprodukt

$$CH_3.CH.OH.CH_2.CO.CH_3$$

erhalten, welches er Hydracetylaceton nennt. Dieser Körper besitzt, wie das Chinogen, glycolartige Konsistenz, ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und kann ohne Zersetzung destilliert werden. Bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln spaltet er leicht Wasser ab und geht in das Äthylidenaceton

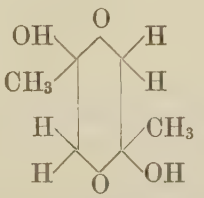
$$CH_3.CH = CH.CO.CH_3$$

über.

Bei der Entscheidung über die Konstitution des Chinogens blieb nunmehr nur noch die Frage offen, ob die erwähnte Verwandlung des Ketonsauerstoffs in Hydroxyl einmal oder zweimal eingetreten sei, d. h. ob ein Triketon mit offener Kette oder ob unter Ringschliessung ein kompliziertes Chinonderivat entstanden sei, wie folgende Gleichungen veranschaulichen mögen:

I. $CH_3.CO.CO.CH_3$ = $CH_3.C(OH).CO.CH_3$
$C.H.H_2.CO.CO.CH_3$ $CH_2.CO.CO.CH_3$

II. $CH_3.CO.CO.C.H.H_2$ = $CH_3.C(OH).CO.CH_2$ =
$CH.H_2CO.CO.CH_3$ $CH_2.CO.C(OH).CH_3$

= 

Dimethyldihydrodioxychinon.

1) Ber. 25, 3164.

Obgleich nun diese Frage durch das zur Zeit der Auffindung des Chinogens dargestellte Triphenylhydrazon desselben zu Gunsten des aus der ersten Gleichung resultierenden Körpers entschieden war, wurde dennoch versucht, auch mit dem neuen, reinen Material diese Anschauung zu bestätigen.

Zunächst sollte das Chinogen reduziert werden und durch Feststellung der Zahl der angelagerten Wasserstoffatome ein Rückschluss auf seine Konstitution gemacht werden; da die Reduktion aber experimentelle Schwierigkeiten bereitete und aus dem Reaktionsgemisch weder ein Hydrochinon noch ein mehrfacher Alkohol zu isolieren war, so wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin von neuem untersucht.

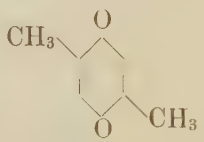
Es stellte sich im Gegensatz zu den früher[1]) gemachten Beobachtungen heraus, dass das Reaktionsprodukt in Folge seiner Neigung zum Verschmieren schwer rein zu erhalten war und nicht die geringste Fähigkeit zum Krystallisieren zeigte. Auch die Schmelzpunkte differierten erheblich. Ob hier wirklich auf Grund des vielleicht verschiedenen Ausgangsmaterials Körper von ungleicher Konstitution vorlagen oder ob eine zufällige Verunreinigung mitgewirkt hatte, konnte nicht entschieden werden, da das früher erhaltene Präparat weder vorhanden noch von neuem dargestellt werden konnte.

Durch fraktionierte Fällung wurde ein Produkt von konstantem Schmelzpunkt gewonnen, dessen Analyse ergab, dass auch hier drei Phenylhydrazinreste in das Chinogen eingetreten waren.

Dasselbe enthält demnach drei Ketongruppen in offener Kette und hat folgende Konstitution:

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH) . CH_2 . CO . CO . CH_3.$$

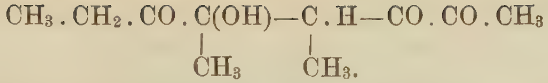
Durch Ringschliessung und zweimaligen Wasseraustritt entsteht das p-Xylochinon:



Dieselbe Auffassung ist sinngemäss auf die Homologen, dargestellt aus dem Acetyl-Propionyl u. s. w. anzuwenden.

Das Aldol des letzteren, „Tetramethylchinogen" zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus:

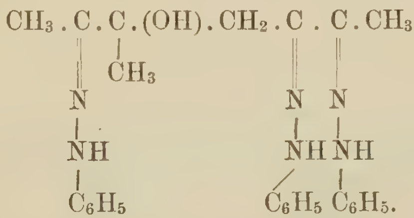
1) Ber. 21, 1420.

 [1]

Das Chinogen zeigt keine bemerkenswerten Reaktionen und Eigenschaften, denn es ist ausserordentlich indifferent gegen chemische Einwirkungen; Versuche, einheitliche Reduktions- oder Oxydationsprodukte darzustellen, misslangen, auch war es nicht möglich, krystallisierte Acetyl oder Benzoylderivate und Oxime zu gewinnen, substituierte Phenylhydrazine, Naphtylhydrazine, Semicarbazid u. a. lieferten amorphe gelbe oder weisse Körper.

In dem mehrfach fraktioniertem Teil des Öls konnte eine kleine Menge eines weissen Körpers isoliert werden, der wohl als Isomeres oder Polymeres aufzufassen ist, da die Analysen vor und nach der Entfernung des weissen Körpers aus dem Öl dieselben Resultate lieferten. Bei jeglichem Mangel von Krystallisationsfähigkeit konnten stimmende Resultate aus Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen nicht erwartet werden.

Was endlich die Konstitution des aus wässerigem Chinogen und Phenylhydrazin erhaltenen Körpers betrifft, so wurde aus seinem Verhalten und aus seiner Bildungsweise der Schluss gezogen, dass derselbe kein einfaches Trihydrazon bzw. Osazon darstellen könne, wie es folgender Strukturformel entspräche:

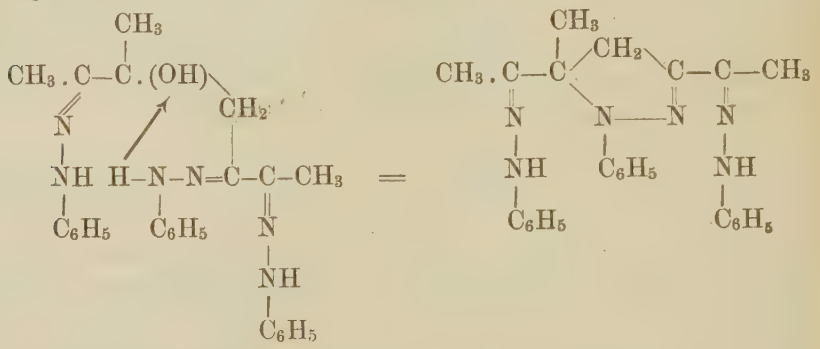


Vielmehr sprach der Umstand, dass der Körper nie die v. Pechmann'sche Osazon-Reaktion zeigt, dafür, dass zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen befindliche freie Phenylhydrazonreste nicht vorhanden sind, eine Annahme, die am einfachsten dadurch erklärt wird, dass zwischen dem endständigen Stickstoffatom des zweiten Hydrazonrestes und dem dritten Kohlenstoffatom der Kette Ringschliessung unter Bildung eines Pyrazolinderivates erfolgt ist. Ein solcher Körper, der zwei getrennte Phenylhydrazongruppen enthält, kann natürlich keine Osazon-Reaktion geben. Diese Anschauung steht im Einklang

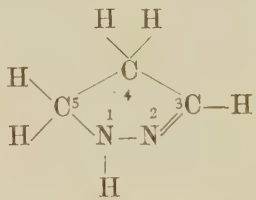
1) Vergl. Ber. 21, 1419: Es sind durch verschiedenartige Kombination vier Tetramethylchinogene möglich.

mit der Bildungsweise desselben, welche analog der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Ketone gedacht werden kann, denn es befindet sich im Chinogen eine Methylengruppe zwischen einer Ketongruppe und einem mit Hydroxyl belasteten Kohlenstoffatom.

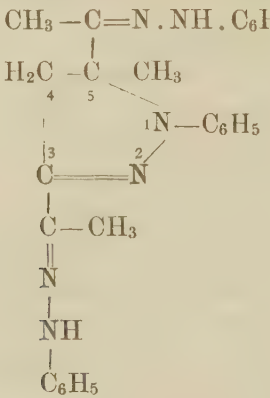
Das folgende Schema soll die Entstehung der cyklischen Verbindung erklären:



Denkt man sich die Substituenten, Methyl, Acetyl, Phenyl u. s. w., durch Wasserstoff vertreten, so erhält man das Pyrazolin:



Der dargestellte Körper wäre demnach ein (1)-Phenyl-(3)(5)-di-Acetylphenylhydrazon-(5)-Methyl-Pyrazolin, oder besser (1)-Phenyl-(3)(5)-di-Methylketonphenylhydrazon-(5)-Methyl-Pyrazolin:



Im Anschluss an diese Arbeit vorgenommene Versuche mit dem Methyl-Glyoxal[1]), dessen Homologes das Diacetyl ist, hatten negative Resultate, auch die bisher noch nicht ausgeführte Isolierung des Methyl-Glyoxals oder Brenztraubenaldehyds $CH_3.C.O.CO.H$ gelang nicht, ebensowenig die Darstellung des Ketoglyoxals $C\overset{H}{<}O-CO-C\overset{H}{<}O$ durch Zersetzung einer aus Dinitrosoaceton und Bisulfit entstehenden Verbindung. Es wurde nur eine wässerige Lösung des eben genannten Körpers erhalten; diese gab mit Phenylhydrazin eine rote Fällung, das Propantriphenylhydrazon:

$$\begin{array}{l} H \\ / \\ C{=}N.N.H.C_6H_5 \\ | \\ C{=}N.N.H.C_6H_5 \\ | \\ C{=}N.N.H.C_6H_5 \\ \backslash \\ H \end{array}$$

das bereits aus Dinitrosoaceton und Phenylhydrazin dargestellt worden ist.

1) Ber. 20, 532.

2. Experimenteller Teil.

Darstellung des Chinogens $C_8H_{12}O_4$.

Die Kondensation des Diacetyls zu Chinogen geschieht entweder mit verdünnter Kalilauge oder mit verdünntem Barytwasser, das man zweckmässig aus einer Bürette vorsichtig heraustropfen lässt.

Je 5 g Diacetyl wurden in der eben genügenden Menge Wasser (vierfache Menge) gelöst und aus einer Bürette langsam mit Barytwasser ($^1/_{10}$ Mol.: 1000), bezw. mit $^1/_1$N-Kalilauge unter Abkühlung und Umrühren versetzt. Nach Zugabe von 10—15 ccm Lauge lässt man $1^1/_2$ Stunden ruhig stehen, nachdem man sich überzeugt hat, dass die Flüssigkeit noch keine dauernde alkalische Reaktion angenommen hat. Darauf gibt man so lange vorsichtig Lauge hinzu, bis die gelbgrüne Farbe der Lösung in gelbbraun umgeschlagen ist und der charakteristische Geruch des Diacetyls verschwunden ist. Dann wird schnell angesäuert und nach Zugabe von 10 g Kochsalz zehnmal mit reinem Äther extrahiert und mit Chlorcalcium getrocknet. Man erhält je 3,7 g Rohausbeute, nachdem man den Äther abdestilliert hat. Das zurückbleibende, aus mehreren Portionen vereinigte Öl wurde bei vermindertem Druck (22 mm) der fraktionierten Destillation unterworfen. Das bis 135° Übergehende wurde für sich aufgefangen, ebenso die Fraktionen II 135°—140° und III 140°—150°. Die Fraktionen II und III, welche je zur Hälfte den Hauptanteil des ganzen Destillats enthielten, wurden analysiert:

Fraktion II.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:		Gefunden: I.	II.
C	55,80 %	54,99 %	54,08 %
H	6,9	7,2	6,92

Fraktion III.

Berechnet:		Gefunden:
C	55,80 %	54,37 %
H	6,9	6,9

Da die für den Kohlenstoff gefundenen Zahlen noch keine befriedigenden waren, wurden die Fraktionen II und III vereinigt und einer abermaligen Destillation bei vermindertem Druck (18 mm) unterzogen und das zwischen 126°—130° Übergehende von neuem analysiert. Diese Fraktion stellte die reine Substanz dar:

Berechnet:	Gefunden:
C 55,80 %	55,77 %
H 6,9	6,9

Das auf diese Weise gereinigte Chinogen stellt ein klares, dickflüssiges Öl vor, das bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung siedet, beim Erwärmen dünnflüssig wird und selbst bei andauernder Kälte nicht erstarrt. Es schmeckt etwas bitter und löst sich in den meisten Lösungsmitteln leicht.

Eigentümlich ist aber das verschiedene Verhalten vor und nach der Destillation; während sich nämlich das Rohprodukt spielend leicht in Wasser und Äther löst, hinterlässt das reine, destillierte Öl beim Behandeln mit Wasser etwas weisse, schleimige Masse. Beim Behandeln mit reinem Äther wurde das Ausfallen eines weissen Körpers beobachtet, der, abfiltriert und mit Äther gewaschen, sich als eine harte, farblose Substanz erwies, die sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen liess und bei 134° schmolz. Durch eine genügende Menge Äther fällt alles aus und das nach dem Absaugen im Filtrat enthaltene Öl gibt auf Zusatz von mehr Fällungsmittel keinen Niederschlag mehr.

Ein Versuch ergab, dass im destillierten Chinogen ungefähr 10 % weisse Substanz enthalten ist, und dass ein Überschuss des Öls sie sehr leicht löst. Sonstige Lösungsmittel sind nur Benzol, Eissessig und Chloroform. In Eisessig gelöst entsteht mit Phenylhydrazin ein gelbliches Hydrazon, Hydroxylamin wirkt nicht ein.

Das von dem weissen Körper befreite Chinogen wurde abermals der Elementaranalyse unterworfen, da ersterer nicht in analysenreinem Zustand gewonnen werden konnte.

Es stellte sich heraus, dass das Öl keine Änderung in seiner Zusammensetzung erfahren hatte, wie folgende Zahlen beweisen:

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:	Gefunden:
C 55,80 %	56,16 %
H 6,9	6,43

Zur Bestätigung der empirischen Formel wurden mit demselben Material Molekulargewichtsbestimmungen nach der Roult'schen Gefrierpunktserniedrigungsmethode angestellt. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Das Resultat war:

Berechnet für	Gefunden:			
$C_8H_{12}O_4$:	I.	II.	III.	IV.
172	141,1	147	171,9	176

Die einzige charakteristische Reaktion des Chinogens ist sein Verhalten gegen Alkalien: einige Tropfen Natronlauge oder Natriumcarbonat rufen in der wässerigen Lösung nach einiger Zeit oder bei schwachem Erwärmen intensive Braunfärbung hervor, wobei sich ein deutlicher Chinongeruch bemerkbar macht. Die wässerige Lösung des Öls scheidet nach dem Versetzen mit Fehling'scher Lösung oder mit ammoniakalischer Silberlösung bei gelindem Erhitzen Kupferoxydul bezw. schwarzes Silber ab. Versucht man das Chinogen mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom zu reduzieren, so erhält man ein gelbes, stechend riechendes Öl, das sich nicht reinigen lässt. Phenylhydrazin und seine substituierten Analogen rufen gelbe, pulverige Fällungen hervor, Semicarbazid eine weisse, während Amidoguanidin kaum reagiert. Auch mit Hydroxylamin konnte kein einheitliches Einwirkungsprodukt gewonnen werden. Es gelingt nicht mit Essigsäureanhydrid Wasser abzuspalten und zu einem Chinogen von der früher vermuteten Konstitution zu gelangen:

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH—CO—CO—CH_3.$$

Chinogen und Phenylhydrazin.

Da bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Öl leicht Erwärmung eintritt und das Reaktionsprodukt infolge dessen verschmiert, wird die Lösung von reinem Phenylhydrazinchlorhydrat in Natriumacetat vor dem Versuch gut gekühlt (3 Mol.). In diese Lösung wurde tropfenweise unter Umrühren wässeriges Chinogen (1 Mol.) eingeführt, und das gelbe Reaktionsprodukt schnell abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Da es sich trotz mannigfachen Bemühens nicht umkrystallisieren liess, wurde es durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt.

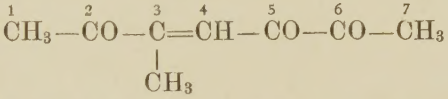
Es stellt so ein hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 108° dar, das sich in Eisessig und Alkohol leicht löst, nicht aber in Wasser und den übrigen organischen Solventien. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Der Körper zeigt nicht die v. Pechmann'sche Osazon-Reaktion. Das Analysenresultat war folgendes:

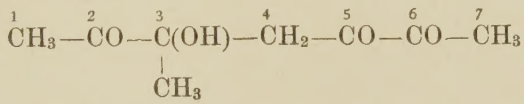
Berechnet für $C_{26}H_{30}ON_6$:	Gefunden:	
	I.	II.
N 19,0 %	18,55 %	18,49 %.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass das Chinogen als eine Verbindung mit offener Kette zweckmässig nach der neuen Nomenklatur benannt wird, besonders zur Unterscheidung von der bisher angenommenen Formel dieses Körpers.

Während nämlich der letzteren:

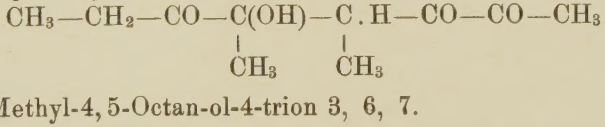


die Bezeichnung Methyl-3-Hepten-3-trion 2, 5, 6 entspricht, muss das Chinogen nach der neuen Formel:



ein Methyl-3-Heptan-ol-3-trion 2, 5, 6 sein.

Die Homologen werden dementsprechend benannt; z. B. das Aldol des Acetyl-Propionyls das „Tetramethylchinogen“:



heisst di-Methyl-4, 5-Octan-ol-4-trion 3, 6, 7.